# Trithiophosphonsäuren $RP(S)(SH)_2$, ihre Darstellung, Derivate und Metallkomplexe

Hartmut Schepanski

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543926_0012

# Trithiophosphonsäuren $RP(S)(SH)_2$, ihre Darstellung, Derivate und Metallkomplexe

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Hartmut Schepanski

aus Erkrath

Düsseldorf 1983

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. G. Hägele

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Mai 1983

UNIV. LEIDEN BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Für die perspektivenreiche Themenstellung, seine großzügige Unterstützung und stetige Diskussionsbereitschaft möchte ich ihm herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| I. | Einleitung und Problemstellung | 1 |
| II. | Allgemeiner Teil | 6 |
| 1. | Darstellung und Eigenschaften der Dinatriumtrithiophosphonate 2 | 6 |
| 2. | Darstellung und Stabilität der Trithiophosphonsäuren 4 | 12 |
| 3. | Reaktionen der Trithiophosphonate mit Alkylhalogeniden | 23 |
| 4. | Komplexbildungseigenschaften der Trithiophosphonatoliganden | 32 |
| 4.1.1. | 4-Methoxyphenyltrithiophosphonato-Silber(I)-komplex 14 | 33 |
| 4.1.2. | Über die Trithiophosphonato-nickel(II)-komplexe 15a-c | 35 |
| 4.1.3. | Bis(tetraphenylphosphonium)bis(trithiophosphonato)cobaltate(II) 15d-f | 39 |
| 4.1.4. | Tris(tetraphenylphosphonium)tris(trithiophosphonato)chromate(III) 15g-i | 42 |
| 4.2. | Derivate der Trithiophosphonato-komplexe | 46 |
| 4.2.1. | Dihydrogen-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)nickelat(II) 16 | 46 |
| 4.2.2. | Versuche zur Oxidation des Nickelkomplexes 15a | 47 |

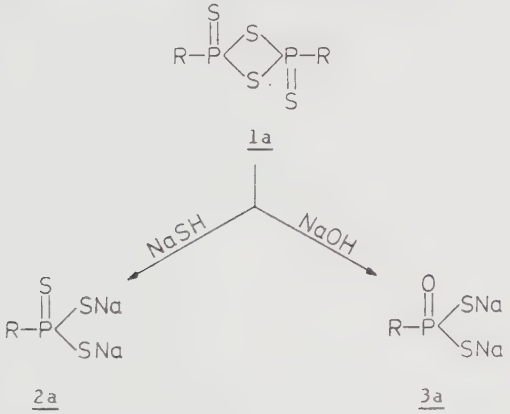
| | | Seite |
|---|---|---|
| 4.2.3. | Bis(S-methyl-trithiophosphonato)-nickel(II) 19 und Tris(4-methoxy-phenyl-S-methyl-trithiophospho-nato)chrom(III) 20 | 50 |
| 4.2.4. | S,S'-Hexamethylen-bis(trithio-phosphonato)nickel(II) 21 | 55 |
| III. | Experimenteller Teil | 62 |
| 1. | Allgemeine Arbeitsbedingungen | 62 |
| 2. | Analysenmethoden | 63 |
| 3. | Synthesevorschriften | 64 |
| 3.1. | Dinatriumtrithiophosphonate 2a-d | 64 |
| 3.2. | Dinatrium-4-methoxyphenyldithio-phosphonat-tetrahydrat 4a | 68 |
| 3.3. | Dinatrium-methyldithiophosphonat-tetrahydrat 3b | 69 |
| 3.4. | 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäure-monohydrat 4a | 70 |
| 3.5. | 4-Methoxyphenyldithiophosphonsäure-monohydrat 5 | 71 |
| 3.6. | Dinatrium-4-methoxyphenylthio-phosphonat-dihydrat 6 | 72 |
| 3.7. | 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäure-dimethylester 7a | 74 |
| 3.8. | Phenyltrithiophosphonsäure-dimethylester 7b | 75 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 3.9. | Methyltrithiophosphonsäure-dimethylester 7c | 76 |
| 3.10. | Natrium-4-methoxyphenyl-S-methyl-trithiophosphonat 8a | 77 |
| 3.11. | 2-(4-Methoxyphenyl)-2-thio-1,3,2-dithiaphospholan 10 | 78 |
| 3.12. | 2-(4-Methoxyphenyl)-2-thio-1,3,2-dithiophosphorinan 11a | 79 |
| 3.13. | Versuch zur Darstellung von 2,11-Diphenyl-2,11-dithio-1,3,10,12-tetrathia-2,11-diphospha-cyclooctadecan 12 | 80 |
| 3.14. | 4-Methoxyphenyltrithiophosphonato-silber(I)-komplex | 81 |
| 3.15. | Dinatrium-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)nickelat-tetrahydrat 15a | 81 |
| 3.16. | Bis(tetraphenylphosphonium)bis-(phenyltrithiophosphonato)-nickelat(II) 15b | 82 |
| 3.17. | Bis(tetraphenylphosphonium)bis-(methyltrithiophosphonato)-nickelat(II) 15c | 83 |
| 3.18. | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(tetraphenylphosphonium)bis(trithiophosphonato)-cobaltaten(II) 15d-f | 84 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 3.19. | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tris(tetraphenylphosphonium)tris(trithiophosphonato)-chromaten(III) 15g-i | 86 |
| 3.20. | Dihydrogen-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)nickelat(II) 16 | 88 |
| 3.21. | Bis(4-methoxyphenyl-O-ethyl-dithiophosphonato)nickel(II) 18 | 89 |
| 3.22. | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(S-methyl-trithiophosphonato)nickel(II) 19a,b | 91 |
| 3.23. | Tris(4-methoxyphenyl-S-methyl-trithiophosphonato)chrom(III) 20 | 93 |
| 3.24. | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von S,S'-Hexamethylen-bis(trithiophosphonato)nickel(II) 21a,b | 94 |
| 3.25. | Bis(O-methyl-phenyldithiophosphonato)nickel(II) 23 | 96 |
| IV. | Zusammenfassung | 97 |
| V. | Literaturverzeichnis | 103 |
| VI. | Anhang | 107 |

## I. Einleitung und Problemstellung

In der vorangegangenen Diplomarbeit[1] konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von 4-Methoxyphenyl-perthiophosphonsäureanhydrid † 1a




R = 4-$CH_3OC_6H_4$

mit stöchiometrischen Mengen Natriumhydrogensulfid bzw. Natriumhydroxid im wasserfreien Reaktionsmedium den Phosphor-Schwefel-Vierring symmetrisch zu

†*Der systematische Name dieser Verbindung lautet 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,3-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid. Im folgenden Text werden Verbindungen des allgemeinen Typs $(RPS_2)_2$ 1 kurz als Perthiophosphonsäureanhydride bezeichnet.*

den Dinatriumsalzen der Trithio- 2a bzw. Dithiophosphonsäure 3a spaltet.

Dabei überrascht, daß über Salze des allgemeinen Typs

$RP(S)S_2M_2$ bzw. $RP(O)S_2M_2$

2 3

R = Organyl, M = einwertiges Metall

bisher nur wenig bekannt ist. Die zugrunde liegenden freien Säuren sind im reinen Zustand sogar überhaupt noch nicht beschrieben worden. Allerdings scheinen die entsprechenden Ester

$RP(S)(SR')_2$ bzw. $RP(O)(SR')_2$

4

nach der Zahl der Veröffentlichungen und Patente zu urteilen, von großer technischer Bedeutung zu sein. So wird beispielsweise ihre Verwendung zur Stabilisierung von farbechten Polyolefinfasern[2], als Pflanzenwachstumsregulatoren[3], als Insektizide, Nematozide und Pestizide[4-7] vorgeschlagen.

Trithiophosphonsäuren $RP(S)(SH)_2$ entstehen nach Malatesta[8] als Nebenprodukte bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Phosphor(V)sulfid, ihre Isolierung aus dem Reaktionsgemisch gelang jedoch nicht.

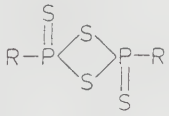
Möglicherweise sind die freien Säuren sehr instabil. So ergibt denn auch die Hydrolyse der Ester $RP(S)(SR')_2$ oder das Ansäuern von Alkalisalzlösungen der Säuren nur Zersetzungsprodukte[9].

Ungewöhnlich verläuft die Reaktion von 1 mit flüssigem Ammoniak. Nach Angaben von E.Fluck und H.Binder[10] erhält man hierbei zu gleichen Teilen das Diammoniumsalz der Trithiophosphonsäure und das Thiophosphonsäurediamid nach folgender Gleichung:

$$[RPS_2]_2 + 4\ NH_3 \rightarrow RP(S)(SNH_4)_2 + RP(S)(NH_2)_2$$

Bei diesem Verfahren sind also günstigstenfalls 50% Ausbeute an Trithiophosphonat zu erwarten.

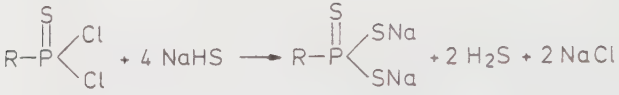
In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, das bereits in der Diplomarbeit[1] zur Darstellung der Trithiophosphonate beschriebene Verfahren weiter zu verbessern und auf Alkyl- und andere Arylperthiophosphonsäureanhydride 1



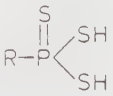
1

R = Alkyl, Aryl

auszudehnen. Dabei war außerdem zu überprüfen, ob Trithiophosphonate nicht etwa auch durch die direkte Umsetzung der Thiophosphonsäuredichloride mit Natriumhydrogensulfid gemäß

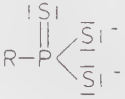


erhalten werden können. Darüber hinaus sollte versucht werden, freie Trithiophosphonsäuren



4

herzustellen. Es sollten ihre Beständigkeit und ihre physikalischen Eigenschaften sowie einige Alkalisalze untersucht werden. Unsere besondere Aufmerksamkeit galt dabei den Ligandeigenschaften des Anions



einem potentiell dreizähnigen Komplexbildner. Über diese Untersuchungen, insbesondere auch über Metallkomplexe der Trithiophosphonatanionen, wird im folgenden berichtet.

## II. Allgemeiner Teil

### 1. Darstellung und Eigenschaften der Dinatriumtrithiophosphonate 2

Wie bereits gezeigt[1], wird im Gegensatz zur unsymmetrischen Spaltung mit Ammoniak nach E.Fluck und H.Binder[10] 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid 1a mit Natriumhydrogensulfid in Dioxan symmetrisch gespalten (Gl.1).

(1)

1a 2a

R = 4-$CH_3OC_6H_4$

Diese Reaktion sollte zunächst mit anderen und zwar mit Phenyl- 1b, Naphthyl- 1d und Methylperthiophosphonsäureanhydrid 1c überprüft werden.

Es zeigte sich, daß in der Tat Trithiophosphonate auch in diesen Fällen mit ca. 90% Ausbeute erhalten werden konnten. Die folgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die nach Gl.1 dargestellten Salze, die erzielten Ausbeuten und die $^{31}P$-{$^1H$}-NMR-Daten.

Tab. 1 Trithiophosphonate $RP(S)(SNa)_2$ 2

| | R | Ausb. (%) | $\delta_P$ (ppm) (15%,$H_2O$) |
|---|---|---|---|
| 2a | 4-Methoxyphenyl | 94 | 75.3 |
| 2b | Phenyl | 91 | 76.4 |
| 2c | Methyl | 93 | 72.2 |
| 2d | 2-Naphthyl | 93 | 76.1 |

Bei der nach Gl. 1 ablaufenden Umsetzung entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Dies würde entfallen, wenn man statt Natriumhydrogensulfid wasserfreies Natriumsulfid einsetzte. Allerdings ist dessen Darstellung aus den Elementen oder durch vollständige Entwässerung des kristallwasserhaltigen Natriumsulfids sehr aufwendig, und man erhält dabei ein zumeist durch Polysulfid und Natriumhydroxid verunreinigtes Produkt[11]. Das zu verwendende Sulfid müßte aber sowohl wasser- als auch hydroxidfrei sein, denn es hatte sich gezeigt, daß bei Verwendung von $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ Hydroxidionen bei der Spaltungsreaktion mit den durch Protolyse gemäß Gl. 2a

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SH^- + OH^- \qquad (2a)$$

entstehenden $SH^-$-Ionen in Konkurrenz treten.

Es wurde nämlich gefunden, daß bei Umsetzung von 1a mit dem wasserhaltigen Natriumsulfid in der Schmelze bei ca. 120°C neben dem gewünschten Natriumtrithiophosphonat $RPS_3Na_2$ 2a auch das Natriumdithiophosphonat $RPOS_2Na_2$ 3a in beträchtlichen Ausbeuten (bis zu 50%) entstand. Erwärmt man dagegen eine Suspension von 1a und $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ in Dioxan als Lösungsmittel auf ca. 90°C, so erhält man als Endprodukt ausschließlich 3a. Während dieser Reaktion beobachtet man eine kräftige $H_2S$-Entwicklung.

Eine mögliche Erklärung für diesen unterschiedlichen Reaktionsverlauf in der Schmelze und in der Lösung wäre folgende:
Eine Schmelze von $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ reagiert entsprechend der Protolysegleichung 2a wie ein Gemisch der Nucleophilen $SH^-$ und $OH^-$. Da von diesen das $SH^-$ das stärkere Nucleophil ist[12], sollte in erster Linie 2a entstehen.
Nun vergrößert aber ein Teil des eingesetzten Hydratwassers gemäß Gl. 2b

$$SH^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^- \qquad (2b)$$

die Konzentration der $OH^-$-Ionen und es bildet sich mit 1a neben 2a auch 3a. Die höhere Nucleophilie von $SH^-$

wird also in ihrer Wirkung durch die höhere $OH^-$-Konzentration aufgewogen. Der andere Teil des Kristallwassers ist in der Hydrathülle der Natriumionen gebunden und kann dort durch ein anderes Lösungsmittel verdrängt werden. Arbeitet man also in Dioxan als Solvens, so wird die Wasser- und dementsprechend nach Gl. 2b die $OH^-$-Ionenkonzentration weiter erhöht. Da nun Wasser bevorzugt $OH^-$ hydratisiert, kann jetzt in einer homogenen Phase 1a mit Hydroxidionen zu 3a reagieren, während der Schwefel des Natriumhydroxids entsprechend der Protolysegleichung 2b als $H_2S$ das Reaktionsgefäß verläßt.

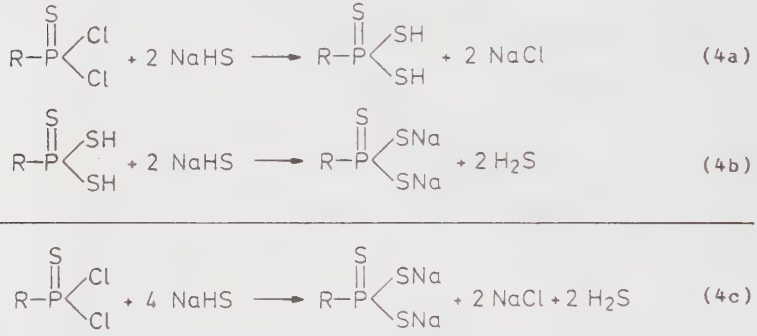
Analog verläuft die Umsetzung mit Methylperthiophosphonsäureanhydrid 1c. In Dioxan wird unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls das entsprechende Dithiophosphonat 3b erhalten. Da somit erwiesen ist, daß unter den genannten Bedingungen das $S^{2-}$ bzw. $SH^-$-Ion an der Reaktion nicht teilnimmt, kann das Dithiophosphonat auch durch die direkte Umsetzung von Perthiophosphonsäureanhydriden mit Natriumhydroxid gemäß Gl. 3 erhalten werden:

$$\underset{\underline{1}}{[RPS_2]_2} + 4\ NaOH \rightarrow 2\ \underset{\underline{3}}{RPOS_2Na_2} + 2\ H_2O \qquad (3)$$

| | R |
|---|---|
| 1a, 3a | 4-$CH_3OC_6H_4$ |
| 1c, 3b | $CH_3$ |

3a und 3b sind farblose Kristalle, die sich in Wasser, Methanol und Ethanol gut lösen.

Natriumtrithiophosphonate 2 lassen sich, wie wir fanden, auch noch nach Gl. 4c herstellen.



(4a)

(4b)

(4c)

R = $CH_3$, $C_6H_5$

Die dabei nach Gleichung 4a formal entstehende Trithiophosphonsäure würde dann gemäß Gl. 4b zum gewünschten Produkt mit Natriumhydrogensulfid weiter reagieren. Die Bruttoreaktion wird durch Gleichung 4c wiedergegeben.

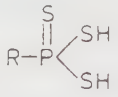
Bei diesem Verfahren bereitet es allerdings Schwierigkeiten, das gleichfalls entstandene NaCl vom Trithiophosphonat abzutrennen. Dies gelingt nämlich nur durch

wiederholtes Umkristallisieren aus Isopropanol und führt dadurch zu etwas geringeren Ausbeuten (ca. 70-80%). Angezeigt ist dieses Verfahren jedoch dann, wenn die Ausgangsverbindungen 1, benötigt für das erstgenannte Verfahren, schwerer zugänglich sind, als die Edukte $RP(S)Cl_2$. Dies ist bei der Darstellung von 2b und 2c der Fall, denn die entsprechenden Phenyl- bzw. Methylperthiophosphonsäureanhydride 1b, 1c sind etwas umständlich erhältlich, und zwar entweder aus Benzol mit $P_4S_{10}$ im Autoklaven[13] oder durch Umsetzung von $RP(S)Cl_2$ mit $H_2S$[14,15].

Die Natriumtrithiophosphonate 2 kristallisieren aus Isopropanol als farblose Nadeln der Zusammensetzung $RPS_3Na_2 \cdot 4\ H_2O$. Sie lassen sich im Vakuum bei 60°C über Phosphor(V)oxid entwässern. Die wasserfreien Salze sind hygroskopisch und zerfließen beim Stehenlassen an der Luft. Im festen Zustand sind sie lange haltbar. In alkalischer und neutraler wäßriger Lösung zersetzen sie sich nur langsam, in saurer Lösung dagegen sehr schnell unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

## 2. Darstellung und Stabilität der Trithiophosphonsäuren 4

Die freien Trithiophosphonsäuren



4

sind in der Literatur als unbeständige, nicht näher definierte Substanzen beschrieben worden. Sie wurden lediglich als Salze und dann nur in verunreinigter Form erhalten[9]. Malatesta[8] gibt an, daß die freien Trithiophosphonsäuren, die er u.a. durch Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Phosphor(V)-sulfid erhalten hat, gemäß Gl. 5

$$RP(S)(SH)_2 + H_2O \longrightarrow RP(O)(SH)_2 + H_2S \qquad (5)$$

zu entsprechenden Dithiophosphonsäuren hydrolysiert werden. Da diese Hydrolyse im sauren Medium sehr schnell verläuft, war die Darstellung der Trithiophosphonsäuren durch Ansäuern der Alkalisalzlösungen nicht möglich. Dies schließt auch ihre Synthese durch Verseifung der Ester im sauren Medium aus[9].
Unser Versuch, die freie Trithiophosphonsäure 4a analog zur Darstellung der Thioschwefelsäure nach M.Schmidt[16] durch Einleiten von trockenem HCl-Gas

in eine Suspension des wasserfreien Dinatriumsalzes 2a in Ether bei -83°C zu erhalten, führte zu einem nicht näher definierten Produktgemisch.

Gibt man aber eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes 2a auf eine kurze Säule mit einem sauren Kationenaustauscher, so erhält man eine sehr verdünnte Lösung der freien Trithiophosphonsäure 4, die sich unter diesen Bedingungen offensichtlich nur sehr langsam zersetzt. Durch Gefriertrocknen der Lösung erhält man die freie Säure 4a als farbloses Pulver, das bei -35°C im geschlossenen Gefäß einige Tage haltbar ist. Bei der Darstellung muß aber darauf geachtet werden, daß

1. die eingesetzte Trithiophosphonatlösung hinreichend verdünnt ist (ca. 0.02 m)
2. das Eluat sofort mit Eiswasser gekühlt wird und
3. bei der Gefriertrocknung das Produkt nicht auftaut.

Die so erhaltene Säure 4a enthält stets noch etwas Wasser, das sowohl $^1$H-NMR- als auch IR-spektroskopisch nachweisbar ist. Es läßt sich auch durch eine längere Trocknungszeit unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht ohne Zersetzung der Substanz entfernen. Laut Phosphor- und Schwefelanalyse sowie Säureäquivalent entspricht das so erhaltene Produkt einem Monohydrat der Säure 4a·$H_2O$.

Das $^{31}P$-{$^{1}H$}-NMR-Spektrum einer wäßrigen Lösung wies lediglich ein scharfes Singulett auf.

Viel unbeständiger hingegen sind die Phenyl- und Methyltrithiophosphonsäure 4b bzw. 4c. Unter analogen Bedingungen wie 4a dargestellt, beginnen sie sich auch in verdünnten wäßrigen Lösungen bereits nach wenigen Minuten zu zersetzen. Dem $^{31}P$-{$^{1}H$}-NMR-Spektrum zufolge (vgl. u.) sind in den Lösungen nach kurzer Zeit nur noch die entsprechenden Dithiophosphonsäuren $RPOS_2H_2$ und deren schwefelärmere Homologe $RPO_2SH_2$ nachweisbar. Es gelang daher nicht, diese Säuren analog 4a in reiner Form zu isolieren.

Der Zersetzungsverlauf einer wäßrigen Lösung von 4a läßt sich durch $^{31}P$-{$^{1}H$}-NMR-Messungen nur nach vorheriger Neutralisierung der Probenlösung verfolgen, da sowohl die 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäure $RPS_3H_2$ 4a als auch die entsprechende Dithiophosphonsäure $RPOS_2H_2$ 5 die gleiche chemische Verschiebung $\delta_P$ aufweisen. Dies überrascht, weil im allgemeinen die Entschirmung des Phosphors in P=S-Verbindungen größer ist als in den P=O-Analogen und daher eine unterschiedliche Signallage bei beiden Verbindungstypen zu erwarten wäre[17].

Beweisen läßt sich dieser Befund durch ein sog. "Aufstockungsexperiment":
Nach Zugabe von 4-Methoxyphenyldithiophosphonsäure $RPOS_2H_2$ 5 zur entsprechenden Trithiophosphonsäure $RPS_3H_2$ 4a nimmt die Intensität des einzig zu beobachtenden Singuletts bei gleicher Scan-Zahl zu. Ein neues Singulett tritt also nicht auf!

Tab.2 gibt Aufschluß über die chemischen Verschiebungen der Phosphonsäuren und ihrer Natriumsalze. Die weiteren dort aufgeführten Säuren wurden analog mittels Ionenaustauschersäule aus ihren Natriumsalzen hergestellt und direkt in den hierbei resultierenden Lösungen vermessen. Lediglich die 4-Methoxyphenyldithiophosphonsäure 5 wurde durch Gefriertrocknung als farbloses Produkt, ein Mol Kristallwasser enthaltend,isoliert. Das bislang in der Literatur noch nicht beschriebene Dinatrium-4-methoxyphenylmonothiophosphonat 6 wurde gemäß Gl.6 in Anlehnung an ein von H.Köhler und A.Michaelis[18] bereits 1876 veröffentlichtes Verfahren zur Darstellung von Dikaliummonothiophosphonat hergestellt.

$$RP(S)Cl_2 + 4\ NaOH \rightarrow \underset{6}{RPO_2SNa_2} + 2\ NaCl + 2\ H_2O \quad (6)$$

$R = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$

Das hierfür benötigte 4-Methoxyphenylthiophos-

phonsäuredichlorid erhält man durch Reaktion des entsprechenden nach loc. cit. 19 dargestellten Dichlorphosphans mit $PSCl_3$.

Tab. 2 Chemische Verschiebung $\delta_P$ (ppm) verschiedener Säuren und ihrer Natriumsalze in $H_2O$

| Ion | $H^+$ | $Na^+$ |
|---|---|---|
| $4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3^{--}$ | 93.6 | 75.7 |
| $4\text{-}CH_3OC_6H_4POS_2^{--}$ | 93.6 | 73.4 |
| $4\text{-}CH_3OC_6H_4PO_2S^{--}$ | 67.2 | 45.7 |
| $C_6H_5PS_3^{--}$ | 93.9 | 76.4 |
| $CH_3PS_3^{--}$ | 92.3 | 72.2 |

Unter Zuhilfenahme der in Tab. 2 zusammengetragenen chemischen Verschiebungen lassen sich die Resonanzen im $^{31}P$-NMR-Spektrum einer wäßrigen Lösung von 4a nun leicht zuordnen. Wie relativ schnell sich solch eine Lösung bei Raumtemperatur zersetzt, veranschaulichen Tab. 3 und Abb. 1. Zur Ermittlung der dort verzeichneten Daten wurde eine 0.02 m Trithiophosphonsäure durch Ionenaustausch dargestellt, bei Zimmertemperatur aufbewahrt und der für die Messung jeweils benötigte Teil der Lösung mit festem $Na_2CO_3$ neutralisiert. Die Summe aller Signal-

intensitäten wird gleich eins gesetzt, die Aufnahmeparameter bleiben konstant.

Tab. 3 Zersetzung einer 0.02 m wäßrigen Lösung von 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäure 4a bei Raumtemperatur, berechnet aus den Signalintensitäten im $^{31}P$-{$^{1}H$}-NMR-Spektrum (Summe aller Intensitäten gleich eins gesetzt)
R = 4-$CH_3OC_6H_4$

| Std. | $RPS_3^{--}$ | $RPOS_2^{--}$ | $RPO_2S^{--}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1.0 | 0 | 0 |
| 1 | 0.774 | 0.226 | 0 |
| 5 | 0.35 | 0.65 | 0 |
| 24 | 0.125 | 0.875 | 0 |
| 29 | 0.075 | 0.925 | 0 |
| 54 | 0 | 1.0 | 0 |
| 76 | 0 | 0.975 | 0.025 |
| 148 | 0 | 0.88 | 0.12 |
| 196 | 0 | 0.72 | 0.28 |

Die Konzentrations/Zeit-Kurven zeigen qualitativ, daß die Zersetzung der Trithiophosphonsäure 4a nach einer kurzen Induktionsperiode eintritt und sich aus ihr sukzessiv die schwefelärmeren Phosphonsäuren bilden. Die Induktionsperiode läßt

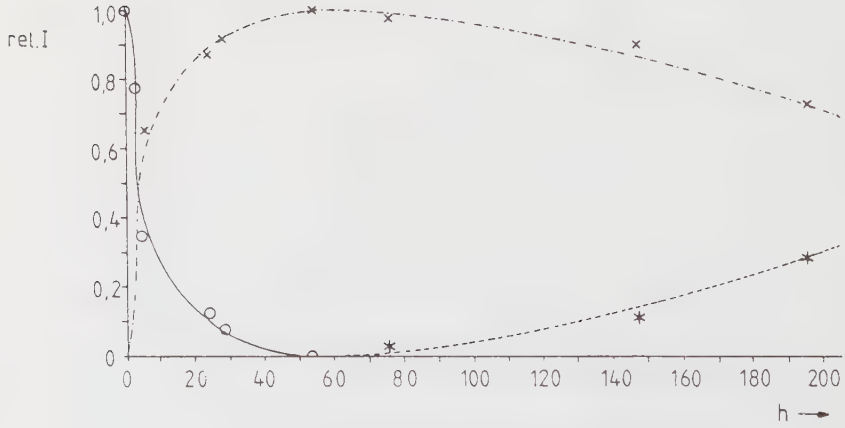
sich, wie sich in weiteren Versuchen zeigte, durch Temperaturerniedrigung verlängern, so daß bei ca. $0^{o}C$ ihre wäßrigen Lösungen einige Zeit haltbar sind.

Abb. 1 Zersetzung einer 0.02 m wäßrigen 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäurelösung 4a bei Raumtemperatur

—— $RPS_3H_2$ 4a; -•-•-• $RPOS_2H_2$ 5;

---- $RPO_2SH_2$

R = 4-$CH_3OC_6H_4$



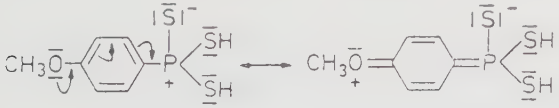
Aus der Abbildung ist ferner zu entnehmen, daß die Dithiophosphonsäure 5 weitaus stabiler ist, als die Trithiophosphonsäure 4a. Erste Anzeichen für die Bildung der schwefelfreien Phosphonsäure $RPO_3H_2$ konnte bei diesem Versuch erst nach einem Monat beobachtet werden.

Die Ursache für die größere Stabilität der 4-Methoxyphenylverbindung 4a gegenüber der Phenyl- 4b bzw. Methyltrithiophosphonsäure 4c ist möglicherweise im +M-Effekt der 4-Methoxyphenylgruppe zu suchen. Die Phosphor-Schwefel-Bindung ist nach (7) stark polarisiert.



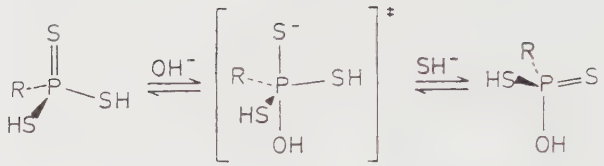
(7)

Dieser Elektronenmangel am Phosphor kann durch den 4-Methoxyphenylrest nach (8) kompensiert werden.

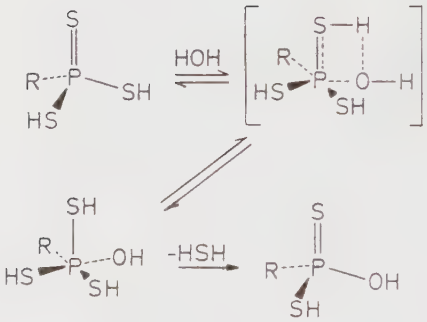


(8)

Damit wäre ein nucleophiler Angriff von $H_2O$ am Phosphor, wie er gemäß Gl. 9a unter Änderung, bzw. nach Gl. 9b, unter Beibehaltung der Molekülgeometrie erfolgen kann[17], im Falle von 4a erschwert.



(9a)



(9b)

Das Massenspektrum von 4a zeigt kein Molekülion, sondern als Signal höchster Masse und Intensität einen Peak bei m/z = 202 mit der Bruttozusammensetzung $C_7H_7OPS_2$, der durch Abspaltung von $H_2S$ aus $M^{\neg +\bullet}$ zu erklären ist. Bemerkenswert ist, daß die 4-Methoxyphenyldithiophosphonsäure 5 das gleiche Massenspektrum liefert. Der Peak höchster Masse dürfte hier durch

Abspaltung von Wasser aus dem "Molekülion" entstanden sein. Triebkraft für diese Fragmentierung der beiden Säuren ist die außerordentliche Stabilität des $C_7H_7OPS_2^{+\bullet}$, die auch schon in früheren Arbeiten unseres Arbeitskreises[20] beobachtet worden ist. Außerdem konnte eine Abspaltung von $H_2S$ aus dem Dithiophosphonsäuremolekül durch das Fehlen des Peaks bei m/z = 186 ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis zeigt darüber hinaus, daß das EI-Massenspektrum keine Entscheidung zur Identität der Säure (Dithio- oder Trithiophosphonsäure) zuläßt.

Aus den Tatsachen, daß die Natriumtrithiophosphonate 2 in Wasser gut löslich sind und der Lösungs-pH-Wert ca. 7 beträgt, kann man schließen, daß die Trithiophosphonsäuren 4 starke Säuren sind. Bei der potentiometrischen Neutralisationstitration beobachtet man nur den Äquivalenzpunkt bei $\tau = 2$, entsprechend der vollständigen Neutralisation einer zweibasigen Säure. Die beiden $pK_s$-Werte liegen somit, ähnlich wie bei der Schwefelsäure, dicht beieinander. Der in dieser Hinsicht nivellierende Effekt des Wassers konnte nicht durch Wahl eines wasserfreien Solvens umgangen

werden, da die Trithiophosphonsäure 4a im isolierten Zustand stets noch ein Mol Wasser enthielt, von dem sie sich, wie ja bereits erwähnt, nicht ohne Zersetzung befreien läßt.

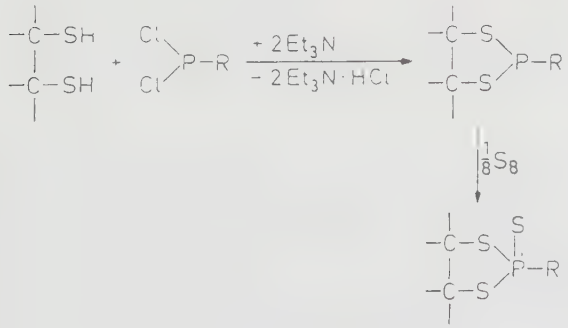
In IR-Spektren (KBr) zeigen die 4-Methoxyphenyl-trithiophosphonsäure 4a wie auch die entsprechende Dithiophosphonsäure 5 erwartungsgemäß bei $\tilde{\nu}$ = 2440 $cm^{-1}$ eine breite schwache Bande, die den durch schwache Wasserstoffbrücken assoziierten SH-Gruppen zugeordnet werden kann[30].

## 3. Reaktionen der Trithiophosphonate mit Alkylhalogeniden

Trithiophosphonsäureester $RP(S)(SR')_2$ sind, da sie im großen Maßstab hergestellt und genutzt werden, in der Literatur schon oft beschrieben worden[2-9]. Sie werden üblicherweise durch Umsetzung von Thiophosphonsäuredichloriden mit Alkalimercaptiden oder Thiophenolaten nach Gl. 10 erhalten[9].

$$RP(S)Cl_2 + 2\ NaSR' \rightarrow RP(S)(SR')_2 + 2\ NaCl \qquad (10)$$

Zur Darstellung von cyclischen Trithiophosphonsäureestern läßt man Dichlorphosphane zunächst mit Dithiolen in Gegenwart von Triethylamin und dann mit elementarem Schwefel reagieren[21] (Gl. 11).




(11)

Es zeigte sich, daß die Veresterung aber auch durch eine einfache Reaktion von Natriumtrithiophosphonat $RPS_3Na_2$ 2 mit Alkylhalogeniden erreicht werden kann. Dies ist vor allem für die Darstellung der 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäureester interessant, da die Herstellung des entsprechenden Dichlorphosphans bzw. Thiophosphonsäuredichlorids nach einer KINNEAR-PERREN-Reaktion sehr zeitaufwendig ist[19]. So entsteht der 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäuredimethylester 7a glatt durch Umsetzung des entsprechenden Dinatriumtrithiophosphonats 2a mit Methyliodid (Gl. 12).

$$\underset{\underline{2a}}{RPS_3Na_2} + 2\ CH_3I \rightarrow \underset{\underline{7a}}{RP(S)(SCH_3)_2} + 2\ NaI \qquad (12)$$

$R = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$

Die entsprechenden Phenyl-[22] und Methyltrithiophosphonsäuredimethylester[23,24] 7b bzw. 7c lassen sich analog darstellen. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Lagen der $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-Resonanzen.

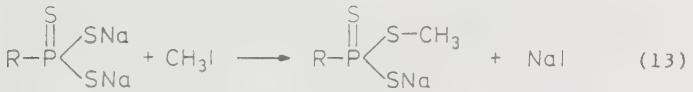
Tab. 4 Chemische Verschiebungen $\delta_P$ der Trithiophosphonsäuredimethylester in ppm
*(10% in $CCl_4$)

| | $\delta_P$(gef.)* | $\delta_P$(Lit.) |
|---|---|---|
| 7a | 82.0 | --- |
| 7b | 82.4 | 83.5[22] |
| 7c | 79.8 | 82.6[23] |

Der in loc. cit. 22 angegebene Wert von 29.0 ppm für 7b ist auf $P_4O_6$ bezogen und wurde auf den Standard 85%ige Phosphorsäure umgerechnet.

Die Ester 7a und 7b bilden scharf schmelzende farblose Kristalle, 7c hingegen konnte nur als Öl erhalten werden.

Setzt man die Dinatriumtrithiophosphonate 2 mit Methyliodid im molaren Verhältnis 1:1 ein, so wird nur eine der beiden $S^-$-Gruppen verestert (Gl. 13).



(13)

2 8

| | R |
|---|---|
| 2a, 8a | 4-$CH_3OC_6H_4$ |
| 2b, 8b | $C_6H_5$ |

Die Bildung dieser Halbester 8 kann $^{31}p$-{$^1H$}-NMR spektroskopisch verfolgt werden. Hätte sich bevorzugt der Dimethylester gebildet, so wäre neben dessen Resonanz aufgrund des gewählten stöchiometrischen Verhältnisses auch das Signal des entsprechenden Dinatriumtrithiophosphonats 2 erschienen. Man beobachtet jedoch nur das Singulett des Halbesters 8.

In Tab. 5 sind die chemischen Verschiebungen $\delta_p$ der Methylester, Methylhalbester und Natriumsalze der Trithiophosphonsäuren aufgeführt. Da sich diese Substanzen in ihren Löslichkeiten stark unterschieden, mußten die Lösungsmittel für die Messungen variiert werden. Wegen des nicht bekannten Lösungsmitteleffektes auf $\delta_p$, ist hier der Substituenteneinfluß auf die chemische Verschiebung des Phosphors nicht abzuschätzen.

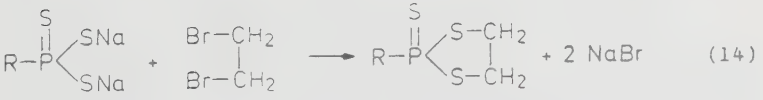
Tab. 5 $^{31}P$-{$^1H$}-Resonanzen ($\delta_p$) der Methylester 7, Methylhalbester 8 und Natriumsalze 2 der Trithiophosphonsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln (10%ig).

| | $\delta_p$(ppm) | Lösungsmittel |
|---|---|---|
| 7a | 82.0 | $CCl_4$ |
| 8a | 82.4 | $CH_3OH$ |
| 2a | 75.3 | $H_2O$ |
| 7b | 82.4 | $CCl_4$ |
| 8b | 83.4 | $CH_3OH$ |
| 2b | 76.1 | $H_2O$ |

Bei Versuchen, das Natriumphenyl-S-methyl-trithiophosphonat $C_6H_5P(S)(SCH_3)SNa$ 8b zu isolieren, traten erneut die bereits im Abschnitt 2 erläuterten Stabilitätsprobleme (S-O-Austausch in wäßriger Lösung!)

auf. Es konnte daher nicht rein, sondern stets nur mit einem gewissen Gehalt an $C_6H_5P(O)(SCH_3)SNa$ erhalten werden. Das Natrium-4-methoxyphenyl-S-methyl-trithiophosphonat $4\text{-}CH_3OC_6H_4P(S)(SCH_3)SNa$ 8a ist dagegen wesentlich stabiler und läßt sich ohne Schwierigkeit als farbloses, feinkristallines Produkt in reiner Form isolieren. Es sollte wegen der chelatbildenden Gruppe $=P(S)S^-$ ähnlich wie die Natriumdithiophosphinate $R_2P(S)SNa$ als Komplexbildner fungieren können[25]. Über diesbezügliche Untersuchungen wird im nächsten Abschnitt berichtet.

Auch α,ω-Dibromalkane $Br\text{-}(CH_2)_n\text{-}Br$ (n = 2,3) reagieren schnell und glatt mit Trithiophosphonaten. So läßt sich durch Umsetzung von 4-Methoxyphenyl-trithiophosphonat 2a mit 1,2-Dibromethan ein cyclischer Ester, das 2-(4-Methoxyphenyl)-2-thio-1,3,2-dithiaphospholan 10, nach Gl. 14 erhalten.



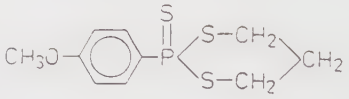
(14)

2a 10

R = $4\text{-}CH_3OC_6H_4$

Aus Ligroin ($60^{o}$-$80^{o}$) erhält man 10 in Form von scharf schmelzenden farblosen Blättchen. Da durch das Molekül 10 eine Spiegelebene gelegt werden kann, die den Heterocyclus zweiteilt, die beiden Protonen der Methylengruppen aber nicht äquivalent sind, liegt ein $[AB]_2X$-System vor. Im $^1H$-NMR-Spektrum findet sich ein Multiplett bei $\delta_H$ = 3.6 ppm (zentriert), das vom Singulett der Methoxygruppe überlagert wird. Die analogen 2-Phenyl- bzw. 2-Methyl-2-thio-1,3,2-dithiaphospholane sind in der Literatur bereits beschrieben worden[26-29].

Die Umsetzung von 2a mit 1,3-Dibrompropan liefert ebenfalls einen kristallinen cyclischen Ester, das 2-(4-Methoxyphenyl)-2-thio-1,3,2-dithiaphosphorinan 11a.



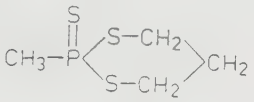

11a

Auch dieser Ester besitzt einen scharfen Schmelzpunkt. Der Heterocyclus liefert ein komplexes $^1H$-NMR-Spektrum mit zwei separaten Multipletts. Durch Integration können diese den jeweiligen Protonen zugeordnet werden (Tab. 6).

Tab. 6 Chemische Verschiebung und Zuordnung der Protonen im Heterocyclus der Verb. 11a (10% in $CCl_4$, Multipletts zentriert)

| Gruppe | $\delta_H$ (ppm) |
|---|---|
| $CH_2$-C-$CH_2$ | 3.1 |
| C-$CH_2$-C | 2.1 |

Diese chemischen Verschiebungen entsprechen denen, die für das 2-Methyl-2-thio-1,3,2-dithiaphosphorinan 11b

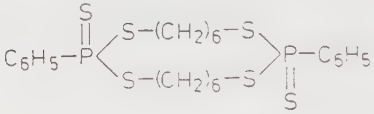


11b

ermittelt worden sind[28].

Bei längerkettigen α,ω-Dibromalkanen tritt eine intramolekulare Veresterung erwartungsgemäß nur noch mit geringer Wahrscheinlichkeit ein. So werden bei der Reaktion von 2a mit 1,4-Dibrombutan oder 1,5-Dibrompentan nur ölige Produktgemische erhalten, deren Auftrennung nicht weiter versucht wurde. Die Umsetzung von Dinatriumphenyltrithiophosphonat 2b mit 1,6-Dibromhexan ergab ein

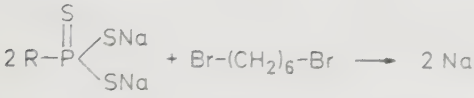
Produkt von wachsartiger Beschaffenheit der osmometrisch ermittelten Molmasse 637.8 (ber. 576.8). Die analytische Zusammensetzung und die gefundene Molmasse lassen darauf schließen, daß das Produkt fast ausschließlich aus 2,11-Diphenyl-2,11-dithio-1,3,10,12-tetrathia-2,11-diphospha-cyclooctadecan 12 besteht.



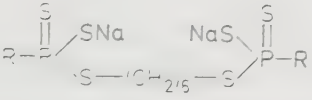
12

Es ist vermutlich durch geringe Mengen höherer Oligomere verunreinigt, die durch Kristallisation nicht zu entfernen waren. Das $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum der Substanz zeigt ein Singulett bei $\delta_P$ = 81.6 ppm, das wir den Phosphorkernen im Hauptprodukt 12 zuordnen. Signale für weitere Phosphoratome konnten unter unseren Meßbedingungen nicht beobachtet werden, vielleicht weil höhere Oligomere nur in geringer Konzentration vorlagen oder aber ihre $\delta_P$-Werte mit dem von 12 übereinstimmten.
Im EI-MS wird der Peak höchster Masse bei m/z = 288 (15%), entsprechend der Zusammensetzung $C_{12}H_{17}PS_3^{\ulcorner +\cdot}$, beobachtet. Dieser Wert entspricht der halben Molmasse.

Die Reaktion von Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat 2a mit 1,6-Dibromhexan im molaren Verhältnis 2:1 in Methanol führt gemäß Gl. 15 überwiegend zum Dinatrium-2,2'-hexamethylen-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonat) 13, einem bifunktionellen Halbester der Trithiophosphonsäure.



(15)



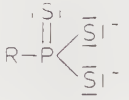
13

R = 4-$CH_3OC_6H_4$

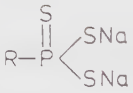
Versuche, ihn in reiner Form zu isolieren, ergaben eine pastöse Masse, deren analytische Zusammensetzung nur annähernd der Verbindung 13 entsprach. Setzt man dieses Rohprodukt jedoch mit Nickel(II)ionen um, so erhält man, wie in Abschnitt 4.2.4. gezeigt wird, einen wohldefinierten Ansakomplex, so daß die Identifizierung des Produkts 13 über diesen Komplex möglich ist.

## 4. Komplexbildungseigenschaften der Trithiophosphonatoliganden

Die Anionen der Trithiophosphonate



sind potentiell dreizähnige Liganden, über deren Komplexbildungsvermögen bisher praktisch nichts bekannt ist. Im folgenden wird nun über einige diesbezügliche Untersuchungen berichtet und zwar über die Komplexbildung des Liganden gegenüber einigen Übergangsmetallionen. Für Versuche wurden die gut zugänglichen Dinatriumtrithiophosphonate 2a-c eingesetzt.



| | R |
|---|---|
| 2a | $4\text{-}CH_3OC_6H_4$ |
| 2b | $C_6H_5$ |
| 2c | $CH_3$ |

4.1.1. 4-Methoxyphenyltrithiophosphonato-Silber(I)-Komplex 14

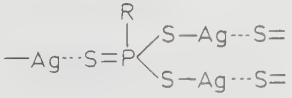
$[Ag_2(4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3)]$

Läßt man in ammoniakalischer Lösung zwei mol Silbernitrat mit einem mol 2a reagieren, so erhält man ein gelbbraunes, feinpulvriges Produkt der Zusammensetzung

$$Ag_2(4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3) \quad .$$

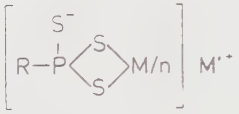
14

Dieses Produkt schmilzt nicht und löst sich weder in Wasser noch in konz. Ammoniak oder in organischen Lösungsmitteln. Über seine Struktur lassen sich derzeit noch keine Aussagen machen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß hier in Analogie zu den Silber(I)dithiophosphinatokomplexen ein polymerer Komplex folgender Struktur



vorliegt[31]. In diesen Verbindungen hätte demnach das Ag(I) die von ihm bevorzugte lineare Koordinationsgeometrie, während das Trithiophosphonat als dreizähniger Brückenligand jeweils drei Silberionen miteinander verbindet.

Setzt man Ni(II), Co(II) oder Cr(III) mit den Salzen 2a-c gegebenenfalls in Gegenwart von $(C_6H_5)_4P^+$-Ionen um, so erhält man ionische Komplexe der allgemeinen Formel



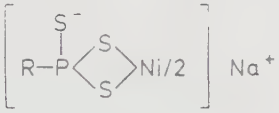
15

| 15 | R | M | M' |
|---|---|---|---|
| a | 4-$CH_3OC_6H_4$ | Ni(II) | Na |
| b | $C_6H_5$ | Ni(II) | $(C_6H_5)_4P$ |
| c | $CH_3$ | Ni(II) | $(C_6H_5)_4P$ |
| d | 4-$CH_3OC_6H_4$ | Co(II) | $(C_6H_5)_4P$ |
| e | $C_6H_5$ | Co(II) | $(C_6H_5)_4P$ |
| f | $CH_3$ | Co(II) | $(C_6H_5)_4P$ |
| g | 4-$CH_3OC_6H_4$ | Cr(III) | $(C_6H_5)_4P$ |
| h | $C_6H_5$ | Cr(III) | $(C_6H_5)_4P$ |
| i | $CH_3$ | Cr(III) | $(C_6H_5)_4P$ |

in denen das Trithiophosphonat als zweizähniger Chelatbildner fungiert. Hierüber wird nunmehr im einzelnen berichtet.

## 4.1.2. Über die Trithiophosphonato-nickel(II)-komplexe 15a - 15c $M^{I}_{2}[Ni(RPS_3)_2]$

Dinatrium-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)-nickelat(II) 15a

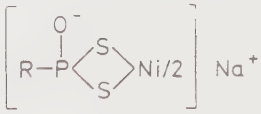



15a

R = 4-$CH_3OC_6H_4$

entsteht aus 2a und Nickel(II)-ionen in wäßriger Lösung als braunviolette, wasserlösliche Substanz. Der Komplex kann nach dem Eindampfen der Lösung durch Kristallisation des Rückstandes aus Acetonitril in violetten Kristallen erhalten werden. Versuche zur Herstellung der analogen Komplexe mit R = Phenyl bzw. R = Methyl scheiterten, da diese Verbindungen offensichtlich sehr instabil sind. Unter $H_2S$-Entwicklung entstanden dunkelgefärbte Lösungen neben einem tiefbraunen Festkörpern. Die aus den Lösungen nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Feststoffe entsprachen in der stöchiometrischen Zusammen-

setzung den entsprechenden Bis(dithiophosphonato)-nickelaten(II)



$R = C_6H_5,\ CH_3$

also Ni : P : S = 1 : 2 : 4. Beständiger als die Natriumsalze sind in diesen Fällen jedoch die entsprechenden Tetraphenylphosphoniumsalze. Gibt man nämlich in Gegenwart von $(C_6H_5)_4P^+$-Ionen 2b bzw. 2c in wäßriger Lösung mit Ni(II) zusammen, so erhält man sofort einen braunvioletten Niederschlag der allgemeinen Zusammensetzung

| | R |
|---|---|
| 15b | Phenyl |
| 15c | Methyl |

Die Nickelkomplexe 15a-c sind braunviolette Kristalle höchst unterschiedlicher Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Auffallend ist ein bei 15a beobachteter Alterungsprozeß. Nachdem diese Substanz sich anfänglich sowohl in Wasser als auch in Alkohol

gut löst, ist sie nach einiger Zeit (ca. drei Wochen, Raumtemperatur) nur noch unvollständig löslich.
Die Komplexe 15a-c sind diamagnetisch, enthalten also den planaren Chromophor $NiS_4$. Dementsprechend zeigen ihre Elektronenspektren die für diesen Chromophor typischen Bandenlagen[32], die in Tabelle 6 aufgeführt sind.

Tab. 6 UV/Vis-Spektren der ionischen Nickelkomplexe

| | $\tilde{\nu}$ ($cm^{-1}$) | $\varepsilon$ ($\ell\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) | Lösungmittel |
|---|---|---|---|
| 15a | 14800, 19100 | 110, 168 | Ethanol |
| 15b | 14500, 18800 | 92, 136 | Acetonitril |
| 15c | 14700, 19200 | 110, 172 | Acetonitril |

Entsprechend ihrer Elektrolytnatur weisen sie eine beachtliche Leitfähigkeit in Acetonitril auf. Ihre molaren Leitfähigkeiten und die des unter analogen Bedingungen zum Vergleich vermessenen 2.1-Elektrolyten 2b sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tab. 7 Molare Leitfähigkeiten der Komplexe 15a-c

$c = 0.001$ m, 25°C in Acetonitril

Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils

$\kappa = 11.4 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$

| | $\Lambda_c'$ ($mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$) |
|---|---|
| 15a | 254.4 |
| 15b | 243.2 |
| 15c | 230.8 |
| 2b | 73.6 |

In IR-Spektren werden die Banden, die im Bereich von $\tilde{\nu} = 200 - 400\ cm^{-1}$ auftreten, den M-S-Schwingungen zugeordnet[33]. Für alle hier beschriebenen Nickelkomplexe wurde gerätetechnisch bedingt nur die energiereichere der beiden zu erwartenden Banden beobachtet[33,34]. Die in Tabelle 8 aufgeführten Bandenlagen stimmen mit denen für Dithiophosphinato-Nickel(II)-Komplexe ermittelten sehr gut überein[35].

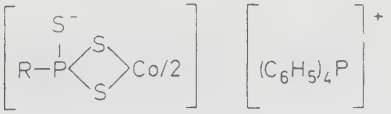
Tab. 8 M-S -Schwingungen der Ni(II)-Komplexe (KBr)

| | $\tilde{\nu}$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|
| 15a | 345 |
| 15b | 350 |
| 15c | 350 |

### 4.1.3. Bis(tetraphenylphosphonium)bis(trithiophosphonato)cobaltate(II) 15d - 15f

$[(C_6H_5)_4P]_2[Co(RPS_3)_2]$

Setzt man die Natriumsalze 2a-c in Gegenwart von Luftsauerstoff mit Co(II) in Wasser um, so erhält man veränderliche, rasch braun werdende Lösungen, die als solche nicht näher untersucht worden sind. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Reaktionen unter Einwirkung des Luftsauerstoffs eine Oxidation des Co(II) zu Co(III), möglicherweise unter gleichzeitiger Oxidation des Liganden, eingetreten ist. Ähnliche Beobachtungen wurden nämlich im Falle von Dithiophosphatokomplexen gemacht[41]. Führt man jedoch, wie bei der Darstellung der Nickelkomplexe bereits beschrieben (Abschn. 4.1.2.), die Umsetzung von 2a-c mit Co(II) wieder in Gegenwart von $(C_6H_5)_4P^+$ durch, so fällt aus der Lösung sofort ein leuchtend grüner Niederschlag der allgemeinen Formel




15d-f

| | R |
|---|---|
| 15d | 4-$CH_3OC_6H_4$ |
| 15e | $C_6H_5$ |
| 15f | $CH_3$ |

aus. Es sind feinpulvrige Substanzen, die sich im geschlossenen Gefäß lange Zeit ohne merkliche Veränderung aufbewahren lassen. Sie lösen sich leicht in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril. Diese Lösungen färben sich bei Zutritt von Luftsauerstoff von der Oberfläche her allmählich braun.

Die M-S-Schwingungen dieser Komplexe liegen um $\tilde{\nu}$ = 320 $cm^{-1}$ (Tab. 9) und stimmen mit dem für das Bis(diethyldithiophosphato)cobalt(II) gemessenen Wert ($\tilde{\nu}$ = 313 $cm^{-1}$) gut überein.

Tab. 9 Lage der M-S -Schwingungen der Kobaltkomplexe 15d-f im IR (KBr)

| | $\tilde{\nu}$ ($cm^{-}$) |
|---|---|
| 15d | 325 |
| 15e | 320 |
| 15f | 320 |

Die Komplexe enthalten den tetraedrischen Chromophor $CoS_4$. Hierfür sprechen die charakteristischen Bandenlagen der Komplexe im UV/Vis[36], wie sie in der Tabelle 10 zusammengestellt sind.

Tab. 10 UV/Vis-Spektren (Bandenmaxima) sowie die Bandenzuordnung der Komplexe 15d-f in $CH_2Cl_2$
$\tilde{\nu}$ in $cm^{-1}$, $\varepsilon$ in $\ell \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

| | 15d | 15e | 15f | Zuordnung |
|---|---|---|---|---|
| $\tilde{\nu}_2$ | 8000 | 7900 | 7900 | $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (F) |
| $\varepsilon$ | 151 | 123 | 132 | |
| $\tilde{\nu}_3$ | 14300 | 14500 | 14650 | $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P) |
| $\varepsilon$ | 1013 | 923 | 361 | |

Für das Vorliegen einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie sprechen auch die gefundenen magnetischen Momente, die einwandfrei in dem Bereich liegen, der allgemein bei tetraedrischen Co(II)-Komplexen beobachtet wird[37] (Tab. 11).

Tab. 11 Magnetische Momente der Komplexe 15d-f gemessen nach Gouy bei 294.4 K

| | $\mu_{eff}$ (B.M.) |
|---|---|
| 15d | 4.8 |
| 15e | 4.9 |
| 15f | 4.8 |

Der Ionencharakter dieser Verbindungen geht auch aus den gemessenen Leitfähigkeiten hervor, die in Tab. 12 zusammengestellt sind. Bemerkenswert ist

jedoch, daß diese Werte erheblich niedriger sind, als die der entsprechenden Nickelkomplexe.

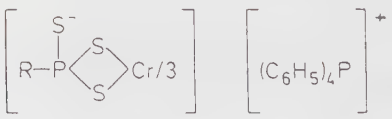
Tab. 12 Molare Leitfähigkeiten der Komplexe 15d-f; c = 0.001 m, 25°C in $CH_3CN$ mit der Eigenleitfähigkeit $\kappa = 11.4 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$

| | $\Lambda_c'$ ($mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$) |
|---|---|
| 15d | 36.6 |
| 15e | 40.4 |
| 15f | 42.9 |

## 4.1.4. Tris(tetraphenylphosphonium)tris(trithiophosphonato)chromate(III) 15g - 15i

$[(C_6H_5)_4P]_3[Cr(RPS_3)_3]$

Wohldefinierte Komplexe der allgemeinen Formel




15g-i

| | R |
|---|---|
| 15g | $4\text{-}CH_3OC_6H_4$ |
| 15h | $C_6H_5$ |
| 15i | $CH_3$ |

wurden durch Umsetzung von 2a-c mit Chrom(III)chlorid in Gegenwart von Tetraphenylphosphoniumionen erhalten. Es sind blaugrüne, feinpulvrige Substanzen, die sich nur mäßig in organischen Lösungsmitteln lösen. Diese Lösungen besitzen wiederum, im Einklang mit der für 15 postulierten Ionenstruktur, eine erhebliche Leitfähigkeit (Tab. 13).

Tab. 13 Molare Leitfähigkeiten der Komplexe 15g-i; c = 0.001 m, 25°C in $CH_3CN$ mit der Eigenleitfähigkeit $\kappa = 11.4 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$

| | $\Lambda_c'$ ($mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$) |
|---|---|
| 15g | 207.1 |
| 15h | 264.9 |
| 15i | 235.8 |

In den IR-Spektren (KBr) wurde die Bande bei $\tilde{\nu}$ = 300 bzw. 305 $cm^{-1}$ der M-S -Streckschwingung zugeordnet (Tab. 14).

Tab. 14 Lage der M-S -Schwingung im IR (KBr)

| | $\tilde{\nu}$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|
| 15g | 305 |
| 15h | 305 |
| 15i | 300 |

Diese Werte stimmen gut mit denen der Dithiophosphinato-Chrom(III)-Komplexe überein[38].

Das Vorliegen oktaedrischer $CrS_6$-Chromophore ergibt sich klar aus den Elektronenspektren (Tab.15). So gleichen ihre Spektren nach Lage der Absorptionsbanden weitgehend denen der Tris(dithiophosphinato)chrom(III)-Komplexe[39].

Tab. 15 UV/Vis-Banden (Schultern in Klammern) und Bandenzuordnungen der Komplexe 15g-i in Methylenchlorid; $\tilde{\nu}$ in $cm^{-1}$ $\varepsilon$ in $\ell \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

| | 15g | 15h | 15i | Zuordnung |
|---|---|---|---|---|
| $\tilde{\nu}_1$ | 13500 | 13700 | 14000 | $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ |
| $\varepsilon_1$ | 287 | 308 | 432 | |
| $\tilde{\nu}_2$ | 17700 | 17900 | 18150 | $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ |
| $\varepsilon_2$ | 357 | 317 | 429 | |
| $\tilde{\nu}$ | (18500) | (18700) | (18600) | |

Die für d-d-Übergänge in oktaedrischen Komplexen auffallend hohen Extinktionskoeffizienten lassen Kovalenzzunahmen der Cr-S -Bindungen in verzerrten Oktaedern

vermuten[40]. Mit den Bandenlagen lassen sich die Ligandenfeldparameter Δ, B und β berechnen[36]. Diese sind in der Tabelle 16 zusammen mit den magnetischen Momenten aufgeführt.

Tab. 16 Δ-, B-, β- und $\mu_{eff}$-Werte der Komplexe 15g-i; β ber. mit $B_o$ = 918 $cm^{-1}$

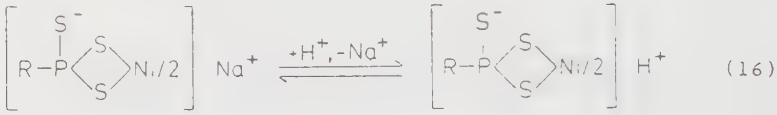
| | $\Delta(cm^{-1})$ | $B(cm^{-1})$ | β | $\mu_{eff}$ (B M.) T=294.4 K |
|---|---|---|---|---|
| 15g | 13500 | 395 | 0.43 | 3.9 |
| 15h | 13700 | 393 | 0.43 | 3.8 |
| 15i | 14000 | 387 | 0.42 | 3.9 |

Mithin gleichen die Trithiophosphonatoliganden hinsichtlich ihrer Ligandenfeldstärke wie auch ihres β-Wertes weitgehend den Dithiophosphinatoliganden[39,40].

## 4.2. Derivate der Trithiophosphonatokomplexe

### 4.2.1. Dihydrogen-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)nickelat(II) 16

So wie sich die 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäure 4a mit dem stark sauren Kationenaustauscher I der Fa. Merck aus dem Natriumsalz 2a darstellen läßt, können auch die beiden Natriumionen des Nickelkomplexes 15a gemäß Gleichung 16 gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden, allerdings nur bei Verwendung des schwach sauren Ionenaustauschers IV der Fa. Merck.




15a 16 (16)

Es entsteht hierbei eine violette, wäßrige Lösung, aus der 16 als braunviolettes, feinkristallines Produkt mit vier Mol Kristallwasser isoliert werden konnte. Die Verbindung wurde sowohl durch die Elementaranlyse als auch durch die Bestimmung ihres Säureäquivalents identifiziert. Frisch bereitete wäßrige Lösungen von 16 zeigen im $^{31}P$-{$^{1}H$}-NMR-Spektrum ein einziges Singulett bei $\delta_P$ = 88.7 ppm (5% in $H_2O$), dessen Lage dem des Ausgangskomplexes 15a mit $\delta_P$ = 89.1 ppm (15% in $H_2O$) sehr

ähnlich ist. In wäßriger Lösung, aber auch als Feststoff, spaltet 16 bei Raumtemperatur bereits nach kurzer Zeit $H_2S$ ab, so daß wegen dieser großen Zersetzlichkeit weder ein IR- noch ein MS-Spektrum von 16 aufgenommen werden konnte.

### 4.2.2. Versuche zur Oxidation des Nickelkomplexes 15a $Na_2[Ni(4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3)_2]$

In Analogie zur Oxidation von Dithiophosphinaten mit Iod[41] gemäß Gleichung 17

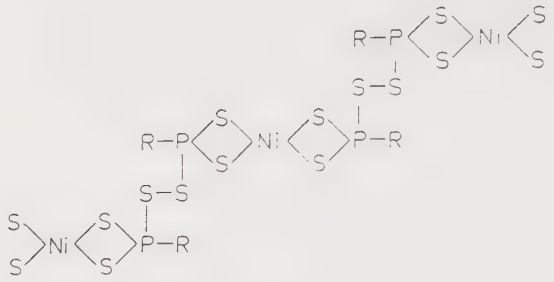
$$2\ R_2P(S)SNa + I_2 \rightarrow R_2P(S)SS(S)PR_2 + 2\ NaI \quad (17)$$

wäre es denkbar, daß sich auch der Komplex 15a mit einem milden Oxidationsmittel wie Iod nach Gleichung 18

$$x\ Na_2[Ni(RPS_3)_2] + x\ I_2 \rightarrow [Ni(RPS_3)_2]_x + 2x\ NaI \quad (18)$$

$R = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$

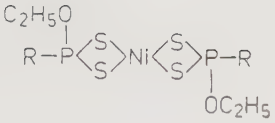
oxidieren und damit über Disulfidbrücken zu einer Verbindung des Typs 17 oligo- bzw. polymerisieren ließe.



17

R = 4-$CH_3OC_6H_4$

Es zeigte sich jedoch, daß bei der entsprechenden Umsetzung in Acetonitril ein Produkt entsteht, das $^{31}P$-{$^1H$}-NMR-Untersuchungen zufolge aus mehreren Komponenten besteht, deren Trennung aber nicht gelang. Auch bei Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel beobachtete man nicht die Bildung von 17, sondern es fand interessanterweise ein vollständiger Austausch der -SNa -Gruppen gegen Ethoxyreste statt, unter Bildung von Bis(4-methoxyphenyl-O-ethyl-dithio-phosphonato)-nickel(II) 18.



18

R = 4-$CH_3OC_6H_4$

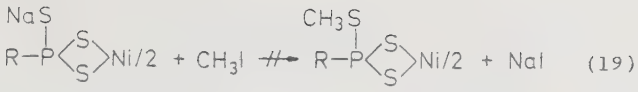
Die Konstitution von 18 ergab sich aus Elementaranalysen und EI-Massenspektren bzw. durch Vergleich ihres IR- und $^{31}P$-{$^1H$}-NMR-Spektrums mit einer authentischen Probe. Letztere wurde von A.Mundt[42] nach einem von J.P.Chupp und P.E.Newallis[43] angegebenen allgemeinen Verfahren aus 1a und Ethanol in Gegenwart von Nickel(II)chlorid hergestellt.

Es erhebt sich die Frage, auf welchem Wege dieser formale Austausch von $SNa^-$ gegen $OR^-$ erfolgt ist. Läßt man Lösungen von 15a in Ethanol ohne Zusatz von Iod einige Tage bei Raumtemperatur stehen, so verschwindet im $^{31}P$-{$^1H$}-NMR-Spektrum das ursprüngliche Singulett von 15a bei $\delta_P$ = 89.8 ppm allmählich, und es taucht gleichzeitig mit zeitlich zunehmender Intensität ein Singulett bei $\delta_P$ = 108.9 ppm auf, dessen Zuordnung derzeit noch nicht möglich ist. In Gegenwart von Iod verläuft jedoch offensichtlich eine andersartige Umsetzung, denn im Spektrum der Reaktions-

lösung zeigte sich zunehmend das Singulett von 18 bei $\delta_p$ = 100.8 ppm (10% in $CHCl_3$). Bei dieser Alkoholyse dürfte Iod bzw. Iodid einen katalytischen Einfluß gehabt haben, ein Effekt, der beispielsweise auch bei der Hydrolyse von Methylbromid beobachtet wird[44].

### 4.2.3. Bis(S-methyl-trithiophosphonato)nickel(II) 19 und Tris(4-methoxyphenyl-S-methyl-trithiophosphonato)chrom(III) 20

Wie im Abschnitt 3 Gl. 12 bereits gezeigt wurde, reagieren Trithiophosphonate 2 mit Methyliodid zu Methylestern. Somit sollten sich auch die beiden an der Komplexbildung nicht beteiligten Schwefelgruppen des Komplexes 15a verestern lassen. Führt man diese Reaktion wie üblich in Methanol durch, so erhält man mit 15a und Methyliodid nicht wie erwartet 19a (Gl.19), sondern nur ein unlösliches, nicht näher definiertes, schwarzes Produkt.

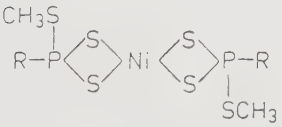


15a 19a (19)

R = 4-$CH_3OC_6H_4$

Verbindungen des Typs 19 lassen sich jedoch glatt durch eine Reaktionsfolge nach Gleichung 20 in einer "Eintopfreaktion" herstellen.

2 8 (20)



19

| R | |
|---|---|
| 2a, 8a, 19a | 4-$CH_3OC_6H_4$ |
| 2b, 8b, 19b | $C_6H_5$ |

19a und 19b sind rotviolette Pulver, die sich in allen üblichen Lösungsmitteln nur mäßig lösen. 19a ist jedoch in Chloroform noch soweit löslich, daß von ihr ein $^{31}P$-{$^1H$}-Spektrum aufgenommen werden

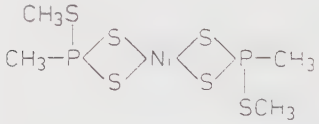
konnte. Die chemische Verschiebung von $\delta_P$ = 98.1 ppm ist verglichen mit der des ionischen Komplexes ($\delta_P$ = 89.1 ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben.

Das Methylderivat 19c $[Ni(CH_3P(SCH_3)S_2)_2]$ wurde bereits von F.Seel und G.Zindler[32] wie folgt dargestellt:

$$[RPS_2]_2 + 4\ HNR_2 \longrightarrow \underset{\text{I}}{2\ [RP(NR_2)S_2]^-\ [H_2NR_2]^+}$$

$$\text{I} \xrightarrow[-2\,HNR_2]{+2\,RSH} \underset{\text{II}}{2\ [RP(SR)S_2]^-\ [H_2NR_2]^+}$$

$$\text{II} \xrightarrow[-2[H_2NR_2]Cl]{+NiCl_2}$$



19c

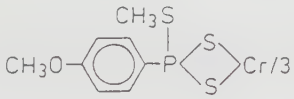
Die Komplexe 19a und 19b sind diamagnetisch. Somit weisen ihre UV/Vis-Spektren zwei strukturlose Banden auf, die nach Lage und Intensität dem planar-quadratischen $NiS_4$-Chromophor entsprechen (Tab.17)

Tab. 17 UV/Vis-Spektren der Nickelkomplexe 19a - 19c

| | $\tilde{\nu}$ ($cm^{-1}$) | $\varepsilon$ ($\ell mol^{-1} cm^{-1}$) | Lösungsmittel |
|---|---|---|---|
| 19a | 14100, 18500 | 101, 121 | Methylenchlorid |
| 19b | 14200, 18900 | 109, 149 | Methylenchlorid |
| 19c | 14300, 18700 | 107, 134 | Benzol[32] |

Diese Bandenlagen sind verglichen mit denen der ionischen Komplexe 15a-c (Tab. 6) geringfügig bathochrom verschoben. In den IR-Spektren der Komplexe 19a und 19b wird die Bande bei $\tilde{\nu}$ = 345 $cm^{-1}$ der Ni-S -Schwingung zugeordnet[33].

Analog Gleichung 20 wurde der oktaedrische Komplex Tris(4-methoxyphenyl-S-methyl-trithiophosphonato)-chrom(III) 20




20

in Form von violetten Kristallen, die sich in Chloroform und Methylenchlorid gut lösen, erhalten. Dampfdruckosmometrischen Messungen zufolge ist er in $CHCl_3$ monomer. Sein magnetisches Moment wurde zu $\mu_{eff}$ = 3.9 B.M.

(296.3 K) ermittelt und liegt damit im Erwartungsbereich von 3.7 - 3.9 B.M.[37]. Aus den UV/Vis-Spektren wurden die Ligandenfeldparameter bestimmt (Tab. 18).

Tab. 18 UV/Vis-Banden (Schultern in Klammern), Ligandenfeldstärke und Racahparameter von 20 in Methylenchlorid ($B_o$=918 $cm^{-1}$)

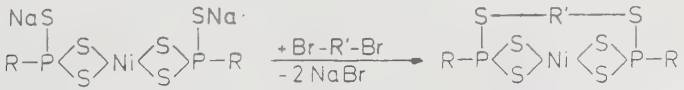
| $\tilde{\nu}$ ($cm^{-1}$) | $\epsilon$ ($\ell mol^{-1}cm^{-1}$) | $\Delta$ ($cm^{-1}$) | B ($cm^{-1}$) | $\beta$ |
|---|---|---|---|---|
| 14100 | 356 | 14100 | 414 | 0.45 |
| 18500 | 339 | | | |
| (19000) | | | | |

Vergleicht man die errechneten Ligandenfeldparameter mit denen der Chromkomplexe 15g-i (Tab. 16), so zeigt sich einmal mehr der nur geringe Einfluß der Substituenten am Phosphor auf den $[=PS_2]_3$ Cr - Chromophor.

Im IR-Spektrum wird die Bande bei $\tilde{\nu}$ = 310 $cm^{-1}$ der Cr-S -Schwingung zugeordnet. Die Bandenlage unterscheidet sich somit nur unwesentlich von der im entsprechenden ionischen Chromkomplex 15g ($\tilde{\nu}$ = 305 $cm^{-1}$).

4.2.4. S,S´-Hexamethylen-bis(trithiophosphonato)-nickel(II) 21

Obwohl die Umsetzung von 15a mit Methyliodid nach Gleichung 19 nicht zu dem gewünschten Ester 19a führt, wurde versucht, eine entsprechende Reaktion unter Verwendung von α,ω-Dibromalkan durchzuführen. Ausreichende Kettenlänge von R´ vorausgesetzt, wäre dabei, gemäß Gleichung 21, die Bildung eines Ansakomplexes denkbar.

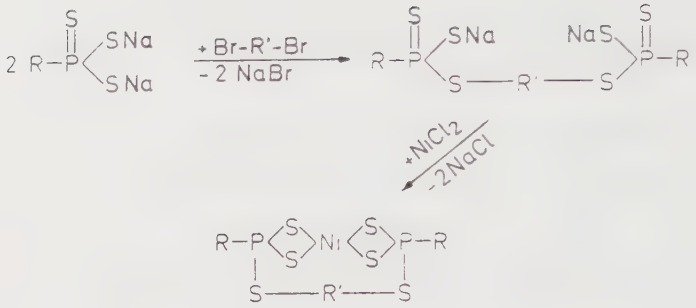



(21)

R = 4-$CH_3OC_6H_4$; R´= $(CH_2)_n$, n = 4,6

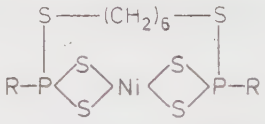
Entsprechende Versuche führten allerdings auch bei Anwendung des Verdünnungsprinzips nicht zum Erfolg. Es entstanden stets nur dunkle, harzartige Produkte.

Daher wurden nunmehr zunächst die beiden Liganden mit einer Alkylenbrücke verknüpft und das entstandene Natriumsalz des Bisesters in situ mit Nickelchlorid umgesetzt (Gl. 22).



(22)

In der Tat gelang es auf diese Weise mit 1,6-Dibromhexan die Ansakomplexe 21a und 21b herzustellen.



21

| | R |
|---|---|
| 21a | 4-$CH_3OC_6H_4$ |
| 21b | $C_6H_5$ |

21a und 21b sind violette, in Chloroform und Methylenchlorid lösliche, diamagnetische Verbindungen. Ihre Strukturen ergaben sich aus Elementaranalysen,

EI-Massenspektren und aus osmometrischen Molmassenbestimmungen. Die UV/Vis-Spektren weisen wiederum die für einen planaren $NiS_4$-Chromophor charakteristischen Bandenlagen auf (Tab. 18).

Tab. 18 UV/Vis-Spektren der Komplexe 21a und 21b in Chloroform

| | $\tilde{\nu}$ ($cm^{-1}$) | $\varepsilon$ ($\ell mol^{-1}cm^{-1}$) |
|---|---|---|
| 21a | 14400, 19300 | 108, 144 |
| 21b | 14300, 18700 | 91, 117 |

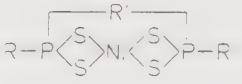
$^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren zeigen jeweils nur ein einziges Singulett, das in Verbindung mit dem beobachteten scharfen Schmelzpunkt (Tab. 19) für das Vorliegen eines Ansakomplexes und nicht etwa eines Oligomerengemisches spricht.

Tab. 19 Schmelzpunkte und $\delta_P$ (10% in $CHCl_3$) Ansakomplexe 21a und 21b

| | $\delta_P$(ppm) | Smp.($^oC$) |
|---|---|---|
| 21a | 99.8 | 194 |
| 21b | 99.7 | 153 |

Hierauf läßt auch die Tatsache schließen, daß die dampfdruckosmometrische Molmassenbestimmung in einem größeren Konzentrationsbereich keine Konzentrationsabhängigkeit der Molmassenwerte aufzeigt.

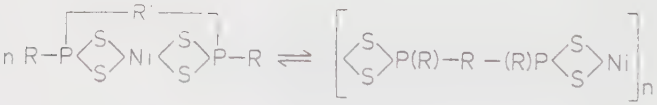
K.Diemert, P.Haas und W.Kuchen haben dagegen festgestellt, daß Nickelkomplexe bifunktioneller Dithiophosphinsäuren vom Typ



22

R = 4-$CH_3OC_6H_4$; R = $(CH_2)_n$, n = 4-10

in Lösung einem Assoziationsgleichgewicht gemäß Gleichung 23

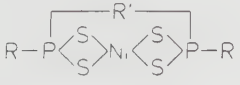


(23)

unterliegen[45]. Die gefundenen Zahlenmittelmolmassen zeigten also eine Konzentrationsabhängigkeit. In diesen

Fällen tauchten in den $^{31}P$-{$^{1}H$}-NMR-Spektren mit zunehmender Konzentration der Lösungen sukzessive weitere Singuletts auf, die Oligomeren (z.B. n = 2,3 etc.) zugeordnet wurden. Die Intensitäten der Resonanzen variierten gemäß dem nach Gleichung 23 postulierten Assoziationsgleichgewicht.

Im Falle der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen 21a und 21b unterbleibt also offensichtlich die zur Oligomerisierung führende Öffnung der $NiS_2P$-Chelatringe und die damit verbundene Ausbildung von Ligandenbrücken. Vielleicht sind sterische Gründe hierfür ausschlaggebend. In den Komplexen des Typs 22 enthält der Brückenligand R´nämlich ausschließlich Methylengruppen, während bei den in der Arbeit beschriebenen Komplexe 21a und 21b jeweils zwei Methylengruppen in der Brücke durch S-Atome ersetzt sind.

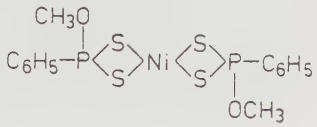



| | R´ |
|---|---|
| 22a | $-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-$ |
| 21a, 21b | - S $-(CH_2)_6-$ S - |

Es ist anzunehmen, daß im letzten Falle trotz gleicher Gliederzahl die Spannung im Brückenliganden R' als Folge des kleineren Bindungswinkels am Schwefel geringer ist, als bei einer reinen Kohlenstoffkette. Strukturuntersuchungen haben nämlich gezeigt, daß der Bindungswinkel P-S-C wesentlich kleiner ist, als der Bindungswinkel P-C-C. Ersterer beträgt z.B. im Falle des 2-Phenyl-2-thio-1,3,2-dithiaphospholan $99.4^{o}$ [27], während letzterer im Bis(ethyl-O-isopropyl-dithiophosphonato)-nickel(II) zu $119.2^{o}$ bestimmt wurde[46]. Diese verminderte Spannung im Brückenliganden, die auch aus Modellbetrachtungen ersichtlich wird, könnte sich dahingehend auswirken, daß in den Komplexen 21a,b die Öffnung der Chelatringe und damit die Tendenz zur Oligomerisation unterbleibt.

Es sieht so aus, als ob erst bei den achtgliedrigen Brücken R' = $-S-(CH_2)_6-S-$ in 21a,b die für eine intramolekulare Koordination und damit die für die Ausbildung eines Ansakomplexes erforderliche Mindestlänge erreicht ist. Versuche nämlich, auf analogem Wege Komplexe mit einer nur sechs- bzw. siebengliedrigen Brücke R' = $-S-(CH_2)_n-S-$ (n = 4,5) in Methanol herzustellen, führten nur zu einem offensichtlich komplexen Reaktions-

gemisch, aus dem lediglich das durch Methanolyse entstandene Bis(O-methyl-phenyldithiophosphonato)nickel(II) 23 (43) isoliert werden konnte.



23

Das $^{31}P$-{$^{1}H$}-NMR-Spektrum zeigt ein einziges Singulett bei $\delta_P$ = 103.2 ppm. Das $^{1}H$-NMR-Spektrum weist das für die am Phosphor gebundene Methoxygruppe charakteristische Dublett bei $\delta_H$ = 4.0 ppm mit $^{3}J$ = 13.8 Hz auf. Darüber hinaus wurde die Struktur von 23 sowohl durch die Elementaranlyse, durch das EI-MS und durch osmometrische Molmassenbestimmung bestätigt.

## III. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die physikaisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

$^{1}$H-NMR: Hitachi Perkin-Elmer R-24B, 60 MHz (Chemische Verschiebungen auf TMS bezogen; es gelten folgende Abkürzungen: S = Singulett, Dc = Dublett zentriert, Mc = Multiplett zentriert)

$^{31}$P-{$^{1}$H}-NMR: HX 90 R, Bruker Physik (chemische Verschiebungen auf 85%ige Phosphorsäure bezogen, positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung)

IR: Perkin-Elmer 283 (es gelten folgende Abkürzungen: s = stark, b = breit, m = mittelstark, w = schwach)

UV: DMR 21 Zeiss

MS: Varian Mat 311 A (sämtliche Proben wurden über den Direkteinlaß eingeführt, die $M^{+\bullet}$ -Intensitäten sind auf den Basispeak (rel. Int. = 100%) bezogen. Die Aufnahmebedingungen der EI-Spektren werden durch die Ionisierungsenergie in eV, den Emmissionsstrom in µA, die Quellentemperatur (QT) und die Probentemperatur (PT) in $^{o}$C angegeben)

Molmasse: Dampfdruckosmometer, Knauer (alle Messungen in Chloroform bei 37$^{o}$C)

Leitfähigkeit: Konduktometer E 518, Metrohm

Potentiometrie: Potentiograph E 536, Metrohm

Magnetisches Moment: Magnet B-E10, Bruker Physik, Elektronische Mikrowaage 4107, Sartorius (alle Messungen nach Gouy)

Schmelzpunkte: SMP-20, Büchi (alle Messungen in geschlossenen Röhrchen, Schmelzpunkte sind nicht korrigiert)

Zersetzungspunkte: Vakuum Thermoanalyser TA1, Mettler Instrumente

## 2. Analysenmethoden

Die Analysen wurden nach den in der Tabelle aufgeführten Methoden durchgeführt.

| Element | Aufschluß | Methode |
|---|---|---|
| P | Parr-Bombe | $Mg_2P_2O_7$ grav. |
| S | Parr-Bombe | $BaSO_4$ grav. |
| Co | Oxidationsschmelze | komplexometrisch[47] |
| Ni | konz. $NH_3$ | komplexometrisch[47] |
| Cr | konz. $HNO_3$ | iodometrisch |
| Ag | konz. $HNO_3$ | potentiometrisch |

Das Säureäquivalent konnte direkt durch Neutralisation mit NaOH potentiometrisch bestimmt werden. Der Wassergehalt wurde durch Trocknen im Vakuum bei 60°C über $P_4O_{10}$ bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

## 3. Synthesevorschriften

### 3.1. Dinatriumtrithiophosphonate 2a-d

Die Darstellung der Trithiophosphonate erfolgt unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre.

Verfahren 1

0.1 mol Perthiophosphonsäureanhydrid[13-15] werden in 600 ml abs. Dioxan heiß gelöst. Dann wird portionsweise 0.45 mol Natriumhydrogensulfid[48] hinzugegeben und bei 90°C so lange gerührt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen hat. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert, der Rückstand zweimal mit abs. Toluol gewaschen und dann aus Isopropanol an der Luft umkristallisiert.

Verfahren 2

Eine Lösung von 0.1 mol Thiophosphonsäuredichlorid[14,49,50] in 200 ml abs. Dioxan wird langsam zu einer auf 90°C erwärmten Suspension von 0.45 mol Natriumhydrogensulfid in 400 ml abs. Dioxan getropft. Nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung filtriert man heiß, wäscht den Rückstand mit Toluol und kristallisiert wiederholt aus Isopropanol um.

Alle hier beschriebenen Trithiophosphonate kristallisieren in Form farbloser Nadeln (aus Isopropanol), die in Wasser, Methanol oder Ethanol leicht löslich sind. Nach einem oder beiden dieser Verfahren wurden folgende Trithiophosphonate hergestellt:

3.1.1. Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat 2a $4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3Na_2 \cdot 4\ H_2O$

Ausb. (Verf. 1) 66.2 g (94%) Zers. 273°C

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{15}Na_2O_5PS_3$ (352.3) | Ber. | P | 8.79 | S | 27.30 | $H_2O$ | 20.45 |
| | Gef. | P | 8.81 | S | 27.23 | $H_2O$ | 20.55 |
| | | | 8.83 | | 27.40 | | 20.46 |

$\delta_P$ = 75.3 ppm (15% in $H_2O$)

$\delta_H$ = 4.0 ppm ($H_{CH_3O}$, S), 4.75 ppm ($H_{H_2O}$, S),
7.1 ppm ($H_m$, Mc), 8.33 ppm ($H_o$, Mc) (10% in $D_2O$)

3.1.2. Dinatrium-phenyltrithiophosphonat-tetrahydrat
$C_6H_5PS_3Na_2 \cdot 4\ H_2O$ 2b

Ausb.: 58.7 g (91%, Verf. 1), 27.1 g (84%, Verf. 2)

Zers. 257°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_{13}Na_2O_4PS_3$ (322.2) | ber. | P 9.61 | S 29.84 | $H_2O$ 22.36 |
| | gef. | P 9.49 | S 29.60 | $H_2O$ 22.43 |
| | | 9.55 | 29.63 | 22.48 |

$\delta_P$ = 76.4 ppm (15% in $H_2O$)

$\delta_H$ = 4.7 ppm ($H_{H_2O}$, S), 7.3 ppm ($M_{m,p}$, Mc)
8.2 ppm ($M_o$, Mc) (10% in $D_2O$)

3.1.3. Dinatrium-methyltrithiophosphonat-tetrahydrat
$CH_3PS_3Na_2 \cdot 4\ H_2O$ 2c

Ausb.: 48.4 g (93%, Verf. 1), 18.2 g (70%, Verf. 2)

Zers. 269°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_{11}Na_2O_4PS_3$ (260.2) | ber. | P 11.90 | S 36.96 | $H_2O$ 27.69 |
| | gef. | P 12.01 | S 36.91 | $H_2O$ 27.80 |
| | | 11.95 | 37.02 | 27.75 |

$\delta_P$ = 72.2 ppm (15% in $H_2O$)

$\delta_H$ = 2.25 ppm ($H_{CH_3}$, Dc, $J_{PCH}$ = 12 Hz), 4.6 ppm ($H_{H_2O}$, S)
(15% in $D_2O$)

3.1.4. Dinatrium-2-naphthyltrithiophosphonat-
tetrahydrat $C_{10}H_7PS_3Na_2 \cdot 4\ H_2O$ 2d

Ausb. 69.9 g (93%, Verf. 1) Zers. 266°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{15}Na_2O_4PS_3$ (372.4) | ber. | P 8.32 | S 25.83 | $H_2O$ 19.35 |
| | gef. | P 8.40 | S 26.00 | $H_2O$ 19.20 |
| | | 8.41 | 25.95 | 19.23 |

$\delta_P$ = 76.1 ppm (15% in $H_2O$)

$\delta_H$ = 4.6 ppm ($H_{H_2O}$, S), 8.25 ppm ($H_{Ar}$, Mc)
(15% in $D_2O$)

### 3.2. Dinatrium-4-methoxyphenyldithiophosphonat-tetrahydrat $4\text{-}CH_3OC_6H_4POS_2Na_2 \cdot 4\ H_2O$ 3a

Ein Gemisch von 13.6 g (33.63 mmol) 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid mit 5.4 g (135.01 mmol) Natriumhydroxid wird in 200 ml Dioxan suspendiert und unter kräftigem Rühren während fünf Stunden zum Rückfluß des Lösungsmittels erwärmt. Nach dem Erkalten saugt man den entstandenen Kristallbrei ab, löst ihn in ca. 600 ml Isopropanol und gibt tropfenweise solange Wasser hinzu, bis keine Ausfällung mehr erfolgt. Sodann kristallisiert man den Niederschlag aus ca. 600 ml Isopropanol.

Farblose Kristalle, löslich in Wasser, Methanol und Ethanol

Ausb. 8.8 g (84%), Zers. 275°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{15}Na_2O_5PS_2$ (336.2) | ber. | P 9.21 | S 19.07 | $H_2O$ 21.43 |
| | gef. | P 9.50 | S 19.50 | $H_2O$ 20.22 |
| | | 9.50 | 19.30 | 22.18 |

$\delta_P$ = 73.6 ppm (15% in $H_2O$)

$\delta_H$ = 3.8 ppm ($H_{CH_3O}$, S), 4.9 ppm ($H_{H_2O}$, S), 6.9 ppm ($H_m$, Mc), 7.9 ppm ($H_o$, Mc) (10% in $D_2O$)

### 3.3. Dinatrium-methyldithiophosphonat-tetrahydrat $CH_3POS_2Na_2 \cdot 4\ H_2O$ 3b

Zu einer auf 90°C erwärmten Lösung von 11.1 g (0.05 mol) Methylperthiophosphonsäureanhydrid in 500 ml Dioxan gibt man portionsweise 8 g (0.2 mol) fein gemörsertes Natriumhydroxid und erwärmt fünf Stunden zum Rückfluß des Lösungsmittels. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei abgesaugt, zweimal mit Toluol gewaschen und mit ca. 600 ml heißem Isopropanol extrahiert. Das Filtrat wird bei Zimmertemperatur solange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis keine Ausfällung mehr erfolgt. Sodann kristallisiert man den Niederschlag aus ca. 600 ml Isopropanol.

Farblose Kristalle, löslich in Wasser, Methanol und Ethanol

Ausb. 18.1 g (74%), Zers. 239°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_{11}Na_2O_5PS_2$ (244.2) | ber. | P 12.69 | S 26.26 | $H_2O$ 29.51 |
| | gef. | P 12.51 | S 26.58 | $H_2O$ 29.35 |
| | | 12.53 | 25.80 | 29.81 |

$\delta_P$ = 76.9 ppm (15% in $H_2O$)

$\delta_H$ = 1.9 ppm ($H_{CH_3}$, Dc, $J_{PCH}$ = 12 Hz), 4.6 ppm ($H_{H_2O}$, S) (15% in $D_2O$)

### 3.4. 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäure-monohydrat

$4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3H_2 \cdot H_2O$ 4a

Eine Lösung von 1 g (2.83 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat in 100 ml Wasser läßt man durch eine Säule (6.0 X 2.0 cm) mit dem stark sauren Kationenaustauscher I der Fa. Merck laufen. Das Eluat wird sofort mit Eis gekühlt und anschließend in einem rotierenden Rundkolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Wasser wird im Hochvakuum durch Sublimation entfernt.

Farbloses hygroskopisches Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. Sowohl die feste Substanz als auch die Lösungen sind selbst bei tiefer Temperatur sehr unbeständig. Sie zersetzen sich bereits nach einiger Zeit allmählich unter $H_2S$-Entwicklung.
Ausb. 0.7 g (97%)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{11}O_2PS_3$ (254.3) | ber. | P | 12.18 | S | 37.02 |
| | gef. | P | 12.17 | S | 36.90 |
| | | | 12.20 | | 36.95 |

| | | |
|---|---|---|
| Säureäquivalent | ber. | 127.2 |
| | gef. | 128.4 |

$\delta_P$ = 93.6 ppm (ges. in $H_2O$)

$\delta_H$ = 3.8 ppm ($H_{CH_3O}$,S), 4.7 ppm (S), 6.9 ppm ($H_m$,Mc)
7.88 ppm ($H_o$, Mc) (ges. in $CD_3OD$)

Bei der Aufnahme der NMR-Spektren wurden die Lösungen unmittelbar nach ihrer Bereitung vermessen.

$\tilde{\nu}_{S-H}$ = 2440 $cm^{-1}$ (b,w) (KBr)

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 210°C, PT: 190°C):

m/z = 202 ( $[M-H_2S]^{+\bullet}$ 100%)

### 3.5. 4-Methoxyphenyldithiophosphonsäure-monohydrat

### $4\text{-}CH_3OC_6H_4POS_2H_2 \cdot H_2O$ 5

Eine Lösung von 0.97 g (3 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyldithiophosphonat-tetrahydrat in 50 ml Wasser läßt man durch eine Säule (6.0 X 2.0 cm) mit dem stark sauren Kationenaustauscher I der Fa. Merck laufen. Auch in diesem Fall wird das Eluat sofort mit Eis gekühlt und anschließend in einem rotierenden Rundkolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Wasser wird im Hochvakuum durch Sublimation entfernt. 5 bleibt als farbloses, hygroskopisches Pulver, das ein Mol Wasser enthielt, zurück. Es ist etwas beständiger als 4a und löst sich ebenfalls in Wasser und Ethanol.

Ausb. 0.65 g (91%)

$C_7H_{11}O_3PS_2$ (238.2) ber. P 13.00 S 26.91

gef. P 12.92 S 26.22

12.90 26.30

Säureäquivalent ber. 119.1

gef. 121.2

$\delta_P$ = 93.6 ppm (ges. in $H_2O$)

$\delta_H$ = 3.85 ppm ($H_{CH_3O}$, S), 4.75 ppm (S), 7.04 ppm ($H_m$,Mc)

7.99 ppm ($H_o$, Mc) (ges. in $D_2O$)

$\tilde{\nu}_{S-H}$ = 2440 $cm^{-1}$ (b,w) (KBr)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 200°C, PT: 200°C):

m/z = 202 ( $[M - H_2O]^{+\bullet}$ 100%)

### 3.6. Dinatrium-4-methoxyphenylthiophosphonat-dihydrat

$4\text{-}CH_3OC_6H_4PO_2SNa_2 \cdot 2\ H_2O$ 6

24.1 g (0.1 mol) 4-Methoxyphenylthiophosphonsäure-dichlorid, das durch Umsetzung des entsprechenden Dichlorphosphans[19] mit $PSCl_3$ erhältlich ist[50], wird tropfenweise zu einer auf 90°C erwärmten Suspension von 16 g (0.4 mol) NaOH in 500 ml Dioxan gegeben. Nach fünf Stunden Rühren wird filtriert und der Rückstand mit ca. 50 ml Toluol gewaschen.

Sodann zieht man ihn mehrfach mit insgesamt 600 ml heißem Isopropanol aus und versetzt den Auszug nach dem Abkühlen tropfenweise mit ca. 25 ml Wasser. Der hierbei entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und bei Zimmertemperatur und Normaldruck ca. 48 Std. über $P_4O_{10}$ getrocknet.
Farblose Kristalle, löslich in Wasser und Ethanol
Ausb. 19.6 g (69%) Zers. 250°C

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{11}Na_2O_5PS$ | (284.2) | ber. | P 10.90 | S 11.28 | $H_2O$ 12.68 |
| | | gef. | P 10.63 | S 11.25 | $H_2O$ 12.80 |
| | | | 10.64 | 11.33 | 12.83 |

$\delta_P$ = 45.7 ppm (15% in $H_2O$)

$\delta_H$ = 3.8 ppm ($H_{CH_3O}$, S), 4.7 ppm ($H_{H_2O}$, S)
6.88 ppm ($H_m$, Mc), 7.63 ppm ($H_o$, Mc) (15% in $D_2O$)

### 3.7. 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäuredimethylester $4\text{-}CH_3OC_6H_4P(S)(SCH_3)_2$ 7a

3.52 g (10 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat werden in 100 ml Methanol gelöst und mit 2.84 g (20 mmol) Methyliodid versetzt. Man erhitzt eine Stunde zum Rückfluß und destilliert dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 200 ml Ligroin (60°-80°) in einer Soxhlettapparatur extrahiert. Beim Abkühlen auf -35°C werden farblose Kristalle erhalten. Sie sind in Chlorkohlenwasserstoffen, Benzol und Dioxan löslich.

Ausb. 2.2 g (83%) Schmp. 55°C

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_9H_{13}OPS_3$ (264.4) | ber. | P 11.72 | S 36.38 |
| | gef. | P 11.40 | S 35.90 |
| | | 12.20 | 35.60 |

$\delta_P$ = 82.0 ppm (15% in Benzol)

$\delta_H$ = 2.23 ppm ($H_{CH_3S}$, Dc, $J_{PSCH}$ = 15 Hz), 3.85 ppm ($H_{CH_3O}$,S)
6.95 ppm ($H_m$, Mc), 8.0 ppm ($H_o$, Mc) (10% in $CCl_4$)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 220°C, PT: 95°C):
m/z = 264 ($M^{+\cdot}$ 41%)

### 3.8. Phenyltrithiophosphonsäuredimethylester $C_6H_5P(S)(SCH_3)_2$ 7b

Man gibt zu einer Lösung von 3 g (12 mmol) Dinatrium-phenyltrithiophosphonat in 50 ml Methanol langsam eine Lösung von 3.4 g (24 mmol) Methyliodid in 25 ml Methanol. Das Reaktionsgemisch wird während zwei Stunden auf 50°C erwärmt und das Lösungsmittel sodann mittels eines Rotationsverdampfers im Wasserstrahl-vakuum abdestilliert. Nach Extraktion des Rückstandes mit 200 ml siedendem Ligroin 60°-80°C erhält man beim Abkühlen farblose Kristalle, die in Chlorkohlenwasser-stoffen und Benzol löslich sind.

Ausb. 2 g (72%) Schmp. 34°C

$C_8H_{11}PS_3$ (234.3) ber. P 13.22 S 41.04

gef. P 13.18 S 40.80

13.19 40.85

$\delta_P$ = 82.4 ppm (15% in $CCl_4$) (Lit.[22]: $\delta_P$ = 83.5 ppm*)

*umgerechnet auf 85%ige $H_3PO_4$,(pur)

$\delta_H$ = 2.32 omm ($H_{CH_3S}$, Dc, $J_{PSCH}$ = 17.4 Hz),

7.50 ppm ($H_{m,p}$, Mc), 8.0 ppm ($H_o$, Mc) (10% in $CCl_4$)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 220°C, PT: 90°C)

m/z = 234 ($M^{+\cdot}$ 18%)

### 3.9. Methyltrithiophosphonsäuredimethylester

$CH_3P(S)(SCH_3)_2$ 7c

Zu einer Lösung von 1.88 g (10 mmol) Dinatriummethyltrithiophosphonat in 25 ml Methanol gibt man 2.84 g (20 mmol) Methyliodid und erwärmt zwei Stunden bis zum Rückfluß des Lösungsmittels. Anschließend wird das Methanol mittels eines Rotationsverdampfers im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach dem Abdampfen des Ethers bleibt ein farbloses Öl zurück, das in Chlorkohlenwasserstoffen, Benzol und Ligroin löslich ist.

Ausb. 0.9 g (52%) (Lit.[24]:Ausb. 32%, $Sdp._{0.4}$ 91-94°C)

$\delta_P$ = 79.8 ppm (5% in $CCl_4$) (Lit.[23]: $\delta_P$ = 82.6 ppm)

$\delta_H$ = 2.20 ppm ($H_{CH_3P}$, Dc, $J_{PCH}$ = 13.8 Hz),
2.30 ppm ($H_{CH_3S}$, Dc, $J_{PSCH}$ = 14.4 Hz) (8% in $CCl_4$)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 190°C, PT: RT)

m/z = 172 ($M^{+\cdot}$ 23%)

### 3.10. Natrium-4-methoxyphenyl-S-methyl-trithiophosphonat $4\text{-}CH_3OC_6H_4P(S)(SCH_3)SNa$ 8a

1.76 g (5 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat werden in 50 ml Methanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.71 g (5 mmol) Methyliodid in 25 ml Methanol versetzt. Man erwärmt während zwei Stunden auf 50°C und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand wird mit heißem Methylenchlorid digeriert, das Filtrat eingeengt und im Vak. über Phosphor(V)oxid getrocknet.
Farbloses Pulver, löslich in $H_2O$, Methanol und Ethanol
Ausb. 0.85 g (66%) Zers. (geschl. Röhrchen) 84°C

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{10}NaOPS_3$ | (272.3) | ber. | P 11.37 | S 35.32 |
| | | gef. | P 11.31 | S 35.10 |
| | | | 11.29 | 35.15 |

$\delta_P$ = 82.4 ppm (15% in $H_2O$)

$\delta_H$ = 2.15 ppm ($H_{SCH_3}$, DC, $J_{PSCH}$= 17.4 Hz), 3.9 ppm ($H_{OCH_3}$, S), 7.1 ppm ($H_m$, Mc), 8.22 ppm ($H_o$, Mc) (10% in $D_2O$)

### 3.11. 2-(4-Methoxyphenyl)-2-thio-1.3.2-dithiaphospholan 10

Zu einer Lösung von 1.88g (10 mmol) 1,2-Dibromethan in 50 ml Ethanol läßt man eine Lösung von 3.52 g (10 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat in 100 ml Ethanol tropfen. Man erhitzt noch zwei Stunden bis zum Sieden und engt dann am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum ein. Der Rückstand wird im Soxhlett-Extraktor mit Ligroin (100°-140°C) extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisieren sich farblose Blättchen heraus, die in Chlorkohlenwasserstoffen und Benzol löslich sind.
Ausb. 1.95 g (76%) Schmp. 94°C

$C_9H_{11}OPS_3$ (262.3) ber. P 11.81 S 36.66
gef. P 11.69 S 36.80
11.75 36.56

Molmasse 259,9 ± 2,3 (0.0063 mol/kg)

$\delta_P$ = 89.6 ppm (15% in $CCl_4$)

$\delta_H$ = 3.6 ppm ($H_{CH_2CH_2}$,Mc), 3.85 ppm ($H_{OCH_3}$,S),
6.95 ppm ($H_m$,Mc), 8.05 ppm ($H_o$,Mc) (15% in $CCl_4$)

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 150°C, PT: 110°C):
m/z = 262 ($M^{+\cdot}$ 100%)

3.12. 2-(4-Methoxyphenyl)-2-thio-1,3,2-dithiaphosphorinan 11a

Zu einer Lösung von 1.01 g (5 mmol) 1,3-Dibrompropan in 50 ml Methanol gibt man tropfenweise eine Lösung von 1.76 g (5 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat in 25 ml Methanol und rührt zwei Stunden in der Siedehitze. Anschließend wird das Methanol am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit heißem Tetrachlorkohlenstoff digeriert. Aus dem Filtrat fallen beim Abkühlen farblose Kristalle aus, die in Chloroform, Methylenchlorid und Benzol löslich sind.

Ausb. 0.9 g (65%) Schmp. 134°C

$C_{10}H_{13}OPS_3$ (276.4) ber. P 11.20 S 34.80
gef. P 11.15 S 34.76
11.16 35.00

Molmasse 276,9 ± 0.9 (0.01 mol/kg)

$\delta_P$ = 64.7 ppm (15% in $CHCl_3$)

$\delta_H$ = 2.1 ppm ($H_{C-CH_2-C}$, Mc), 3.1 ppm ($H_{CH_2-C-CH_2}$, Mc), 3.9 ppm ($H_{OCH_3}$, S), 7.0 ppm ($H_m$, Mc), 8.1 ppm ($H_o$, Mc) (15% in $CDCl_3$)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 195°C, PT: 90°C):

m/z = 276 ($M^{+\bullet}$ 77%)

### 3.13 Versuch zur Darstellung von 2,11-Diphenyl-2,11-dithio-1,3,10,12-tetrathia-2,11-diphospha-cyclooctadecan 12

6.02 (24 mmol) Dinatriumphenyltrithiophosphonat und 5.86 (24 mmol) 1,6-Dibromhexan, gelöst in je 500 ml Methanol, werden in 500 ml siedendes Methanol getropft. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand zunächst mit $CCl_4$ und dann mit $CHCl_3$ extrahiert. Aus dem Chloroformextrakt fällt in der Kälte eine farblose, in $CHCl_3$ und Benzol lösliche Masse aus.
Ausb. 2.3 g (17%) Schmp. 134°C

$C_{24}H_{34}P_2S_6$ (576.8) ber. P 10.74 S 33.35
gef. P 10.60 S 32.43
10.60 32.53

Molmasse 636.8 ± 1.3* (0.005 und 0.01 mol/kg)

* hierzu siehe allgemeiner Teil

$\delta_p$ = 81.6 ppm (15% in $CHCl_3$)
EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 210°C, PT: 100°C):
m/z = 288 ($M^{+\cdot}$ 15%)

3.14 4-Methoxyphenyltrithiophosphonato-silber(I)-Komplex $[4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3Ag_2]$ 14

Zu einer Lösung von 2 g (5.7 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat in 50 ml Wasser und 5 ml konz. Ammoniak läßt man eine Lösung von 1.93 g (11.4 mmol) Silbernitrat in 25 ml Wasser und 25 ml konz. Ammoniak tropfen. Der flockige Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum über Phosphor(V)oxid getrocknet. Ockerfarbenes Pulver, schwerlöslich in konz. Ammomiak und allen üblichen Lösungsmitteln.

Ausb. 3.6 g (70%) Zers. 132°C

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Ag_2C_7H_7OPS_3$ | (450,0) | ber. | P 6.88 | Ag 47.94 |
| | | gef. | P 6.75 | Ag 47.48 |
| | | | 6.73 | 47.53 |

3.15. Dinatrium-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)-nickelat-tetrahydrat

$Na_2[Ni(4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3)_2] \cdot 4\ H_2O$ 15a

Zu einer Lösung von 4 g (11.35 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat in 25 ml Wasser gibt man unter Rühren 1.35 g (5.68 mmol) Nickelchlorid-hexahydrat gelöst in 25 ml Wasser. Man destilliert das Wasser

anschliessend am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum ab, nimmt den Rückstand in Acetonitril auf und filtriert vom Natriumchlorid ab. Durch vorsichtiges Versetzen der Lösung mit ca. 200 ml Tetrachlorkohlenstoff erhält man braunviolette Schuppen, löslich in Wasser, Acetonitril und niederen Alkoholen.

Ausb. 3.21 g (88%) Zers. 179°C

$C_{14}H_{22}Na_2NiO_6P_2S_6$ (645.35)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ber. | P | 9.60 | S | 29.81 | Ni | 9.00 | $H_2O$ 11.17 |
| gef. | P | 9.93 | S | 30.38 | Ni | 9.00 | $H_2O$ 10.41 |
| | | 9.77 | | 30.54 | | 9.05 | 10.55 |

$\delta_P$ = 89.09 ppm, ($H_2O$, 15%)

$\Lambda_c'$ = 254.4 $mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$ (0.001 m, Acetonitril, 25°C)

$\chi_M'$ = $-460 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

Ber. nach Pascal: $-393.44 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

3.16. Bis(tetraphenylphosphonium)bis(phenyltrithiophosphonato)nickelat(II)

$[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(C_6H_5PS_3)_2]$ 15b

1.61 g (5 mmol) Dinatriumphenyltrithiophosphonattetrahydrat und 2.1 g (5 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid werden in 250 ml Wasser gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.59 g (2.5 mmol)

Nickelchlorid-hexahydrat in 50 ml Wasser versetzt. Hierbei fällt ein feinpulvriger Festkörper aus, der abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen wird. Er löst sich nur mäßig in Acetonitril und Nitrobenzol.

Ausb. 2.2 g (77%) Zers. 321°C

$C_{60}H_{50}NiP_4S_6$ (1146.03) ber. P 10.81 S 16.79 Ni 5.12

gef. P 10.73 S 16.40 Ni 5.10

10.69 16.55 5.10

$\Lambda_c' = 230.8\ mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$ (0.001 m, Acetonitril, 25°C)

$\chi_M' = -622 \cdot 10^{-6}\ cm^3 mol^{-1}$

ber. nach Pascal: $-699.3 \cdot 10^{-6}\ cm^3 mol^{-1}$

$\delta_P$ = 89.7 ppm ($P_{C_6H_5PS_3}$,S), 22.2 ppm ($P_{(C_6H_5)_4P}$,S) (ges.$C_6H_5NO_2$)

3.17. Bis(tetraphenylphosphonium)bis(methyltrithiophosphonato)-nickelat(II)

$[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CH_3PS_3)_2]$ 15c

1.65 g (6.34 mmol) Dinatriummethyltrithiophosphonat-tetrahydrat und 1.12 g (2.66 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid werden in 250 ml Wasser gelöst und tropfenweise mit 0.75 g (3.16 mmol) Nickelchlorid-hexahydrat in 50 ml Wasser gelöst, versetzt. Der hierbei sofort ausfallende Komplex wird abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert.

Braunviolette Schuppen, löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril.

Ausb. 3 g (93%) Zers. 121°C

$C_{50}H_{46}NiP_4S_6$ (1021.9) ber. P 12.12 S 18.82 Ni 5.75

gef. P 12.00 S 18.60 Ni 5.50

11.95 18.47 5.51

$\Lambda_c' = 243.2\ mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$ (0.001 m, $CH_3CN$, 25°C)

$\chi_M' = -650 \cdot 10^{-6}\ cm^3\ mol^{-1}$

ber. nach Pascal: $-630.46 \cdot 10^{-6}\ cm^3\ mol^{-1}$

$\delta_P$ = 86.8 ppm ($P_{CH_3PS_3}$, S), 23.1 ppm ($P_{(C_6H_5)_4P}$, S)
(15% in $CHCl_3$)

3.18. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(tetraphenylphosphonium)bis(trithiophosphonato)cobaltaten(II) $[(C_6H_5)_4P]_2[Co(RPS_3)_2]$ 15d-f

Je 5.5 mmol Dinatriumtrithiophosphonat und Tetraphenylphosphoniumbromid werden in einer $N_2$-Atmosphäre in 200 ml Ethanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 2.75 mmol Kobalt(II)chlorid in 100 mol Ethanol versetzt. Der ausgefallene Komplex wird abfiltriert, mit Ethanol und Wasser

gewaschen und im Vakuum über $P_4O_{10}$ getrocknet.
Grünes Pulver, löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril.
Nach diesem Verfahren wurden folgende Komplexe hergestellt.

3.18.1. Bis(tetraphenylphosphonium)bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)cobaltat(II) 15d

Ausb. 2.9 g ( 87%) Zers. 187°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{62}H_{54}CoO_2P_4S_6$ (1206.3) | ber. | P 10.27 | S 15.95 | Co 4.89 |
| | gef. | P 10.37 | S 16.14 | Co 5.30 |
| | | 10.41 | 16.05 | 5.20 |

$\Lambda_c' = 36.6\ mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$ (0,001 m, $CH_3CN$, 25°C)
$\mu_{eff} = 4.8$ B.M. (294.4 K)

3.18.2. Bis(tetraphenylphosphonium)bis(phenyltrithiophosphonato)cobaltat(II) 15e

Ausb. 3.0 g (97%) Zers. 203°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{60}H_{50}CoP_4S_6$ (1146.3) | ber. | P 10.81 | S 16.78 | Co 5.14 |
| | gef. | P 10.78 | S 16.89 | Co 5.20 |
| | | 10.86 | 16.51 | 5.21 |

$\Lambda_c' = 40.4\ mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$ (0.001 m, $CH_3CN$, 25°C)
$\mu_{eff} = 4.9$ B.M. (294.4 K)

3.18.3. Bis(tetraphenylphosphonium)bis(methyltrithiophosphonato)cobaltat(II) 15f

Ausb. 2.6 g (91%) Zers. 217°C

$C_{50}H_{46}CoP_4S_6$ (1022.1) ber. P 12.12 S 18.82 Co 5.77

gef. P 12.09 S 18.99 Co 5.80

12.12 18.94 5.84

$\Lambda_c' = 42.9\ mol^{-1}\Omega^{-1}cm^2$ (0.001 m, $CH_3CN$, 25°C)

$\mu_{eff} = 4.8$ B.M. (294.4 K)

3.19. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tris(tetraphenylphosphonium)tris(trithiophosphonato)chromaten(III) $[(C_6H_5)_4P]_3[Cr(RPS_3)_3]$ 15g-i

10 mmol Dinatriumtrithiophosphonat und 10 mmol Tetraphenylphosphoniumbromid werden in 100 ml Methanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 3.33 mmol Chrom(III)chlorid-hexahydrat in 50 ml Methanol versetzt. Die trübe Lösung wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum auf ca. 50 ml eingeengt und mit ca. 30 ml Wasser versetzt. Der Komplex, der nun als blaugrünes Pulver ausge-

fallen ist, wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40°C über Phosphor(V)oxid getrocknet.
Blaugrünes Pulver, nur wenig löslich in Methylenchlorid und Acetonitril.
Nach diesem Verfahren wurden folgende Chrom(III)-Komplexe dargestellt.

3.19.1. Tris(tetraphenylphosphonium)tris(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)chromat(III) 15g

Ausb. 4.43 g (75%) Zers. 190°C

$C_{93}H_{81}CrO_3P_6S_9$ (1773.1) ber. P 10.48 S 16.27 Cr 2.93

gef. P 10.26 S 16.27 Cr 3.05

10.25 16.31 3.06

$\Lambda_c' = 207.1\ \Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$ (0.001 m, $CH_3CN$, 25°C)

$\mu_{eff} = 3.9$ B.M. (294.4 K)

3.19.2. Tris(tetraphenylphosphonium)tris(phenyltrithiophosphonato)chromat(III) 15h

Ausb. 3.53 g (63%) Zers. 147°C

$C_{90}H_{75}CrP_6S_9$ (1683) ber. P 11.04 S 17.14 Cr 3.09

gef. P 11.10 S 17.14 Cr 3.13

10.96 17.43 3.15

$\Lambda_c' = 264.9\ \Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$ (0.001 m, $CH_3CN$, 25°C)

$\mu_{eff.} = 3.8$ B.M. (294.4 K)

3.19.3. Tris(tetraphenylphosphonium)tris(methyltrithiophosphonato)chromat(III) 15i

Ausb. 2.8 g (56%) Zers. 185°C

$C_{75}H_{69}CrP_6S_9$ (1496.8) ber. P 12.24 S 19.28 Cr 3.47

gef. P 12.34 S 20.01 Cr 3.63

12.30 19.80 3.58

$\Lambda_c' = 235.8\ \Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$ (0.001 m, $CH_3CN$, 25°C)

$\mu_{eff} = 3.9$ B.M. (294.4 K)

3.20. Dihydrogen-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)nickelat(II)

$H_2[Ni(4\text{-}CH_3OC_6H_4PS_3)_2]$ 16

Eine Lösung von 1.29 g (2 mmol) Dinatrium-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)nickelat-tetrahydrat in 50 ml Wasser läßt man durch eine Säule (30 cm Länge, 2 cm Ø) mit dem schwach sauren Kationenaustauscher IV der Fa. Merck laufen. Das Eluat

wird dabei sofort mit Eis gekühlt und anschließend in einem rotierenden Rundkolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Wasser wird durch Sublimation im Hochvakuum entfernt. Zurück bleibt ein braunes, hygroskopisches Pulver mit vier mol Kristallwasser, das in Wasser und Alkohol gut löslich ist. Es spaltet sowohl als Feststoff, als auch in Lösung allmählich Schwefelwasserstoff ab.

Ausb. 0.55 g (91%)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{16}NiO_6P_2S_6$ | (601.4) | ber. P | 10.30 | S | 31.99 | Ni 9.76 |
| | | gef. P | 10.20 | S | 32.02 | Ni 9.72 |
| | | | 10.25 | | 31.90 | 9.72 |

Säureäquivalent ber. 300.7 gef. 308.3

$\delta_P$ = 88.7 ppm (5% in $H_2O$, frisch bereitete Lösung)

3.21. Bis(4-methoxyphenyl-O-ethyl-dithiophosphonato)nickel(II) $[Ni(4\text{-}CH_3OC_6H_4P(OC_2H_5)S_2)_2]$ **18** (42,43)

2 g (3.1 mmol) Dinatrium-bis(4-methoxyphenyltrithiophosphonato)nickelat(II)-tetrahydrat werden in 250 ml Ethanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.78 g (3.1 mmol) Iod in 250 ml Ethanol

versetzt. Man engt am Rotationsverdampfer bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf und filtriert. Nach Eindunsten des Filtrats erhält man braunviolette Kristalle, die sich gut in Chloroform, Methylenchlorid und Benzol lösen.

Ausb. 1.15 g (67%) Schmp. 173°C

$C_{18}H_{24}NiO_4P_2S_4$ (553.2) ber. P 11.20 S 23.17 Ni 10.61

gef. P 11.03 S 23.28 Ni 10.50

11.05 23.32 10.51

Molmasse 566.8 ± 1.1 (0.0114 mol/kg)

$\delta_P$ = 100.8 ppm (8% in $CHCl_3$)

$\delta_H$ = 2.37 ppm ($H_{CH_3}$, Mc), 4.8 ppm ($H_{OCH_3}$, S),
5.4 ppm ($H_{CH_2}$, Mc), 7.95 ppm ($H_m$, Mc),
8.99 ppm ($H_o$, Mc) (10% in $CDCl_3$)

$\chi'_M$ = $-305.64 \cdot 10^{-6}$ $cm^3$ $mol^{-1}$

ber. nach Pascal $-319.28 \cdot 10^{-6}$ $cm^3$ $mol^{-1}$

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 200°C, PT: 200°C):

m/z = 552 ($M^{+\bullet}$ 100%)

### 3.22. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(S-methyl-trithiophosphonato)nickel(II) $[Ni(RP(SCH_3)S_2)_2]$ 19a,b

Eine Lösung von 10 mmol Dinatriumtrithiophosphonat in 50 ml Methanol wird auf 50°C erwärmt und tropfenweise mit einer Lösung von 10 mmol Methyliodid in 50 ml Methanol versetzt. Man rührt noch zwei Stunden bei 50°C und gibt nach dem Abkühlen 5 mmol Nickelchlorid-hexahydrat in 30 ml Methanol hinzu. Man filtriert den ausgefallenen violetten Komplex ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum über Phosphor(V)oxid.
Nach diesem Verfahren wurden folgende Nickelkomplexe hergestellt:

#### 3.22.1. Bis(4-methoxyphenyl-S-methyl-trithiophosphonato)nickel(II) 19a

Rotviolettes Pulver, löslich in Chloroform und Methylenchlorid.
Ausb. 2.3 g (83%) Zers. 216°C

$C_{16}H_{20}NiO_2P_2S_6$ (557.4) ber. P 11.11 S 34,51 Ni 10.53

gef. P 11.07 S 34.38 Ni 10.56

11.07 34.40 10.56

Molmasse 566.1 ± 1.0 (0.0066 mol/kg)

$\delta_P$ = 98.1 ppm (ges. in $CHCl_3$)

$\chi'_M = -305.1 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

ber. nach Pascal $-315.54 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 200°C, PT: 220°C):

m/z = 556 ($M^{+\bullet}$ 2%)

3.22.2. Bis(phenyl-S-methyl-trithiophosphonato) nickel(II) 19b

Rotviolettes Pulver, wenig löslich in Acetonitril und Methylenchlorid.

Ausb. 1.99 g (79.5%) Zers. 213°C

$C_{14}H_{16}NiP_2S_6$ (497.3) ber. P 12.46 S 38.68 Ni 11.81

gef. P 12.40 S 38.72 Ni 11.60

11.95 38.60 11.65

$\chi'_M = -236 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

ber. nach Pascal $-282 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 240°C, PT: 230°C):

m/z = 496 ($M^{+\bullet}$ 100%)

3.23. Tris(4-methoxyphenyl-S-methyl-trithiophosphonato)chrom(III)
$[Cr(4\text{-}CH_3OC_6H_4P(SCH_3)S_2)_3]$ 20

Eine Lösung von 2.11 g (5.99 mmol) Dinatrium-4-methoxyphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat in 50 ml Methanol wird mit 0.85 g (5.99 mmol) Methyliodid versetzt und zwei Stunden auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man eine Lösung von 0.53 g (1.99 mmol) Chrom(III)chlorid-hexahydrat in 30 ml Methanol hinzu. Der Komplex fällt sofort als blaues Pulver aus. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser und trocknet über Phosphor(V)oxid. 20 ist ein blaues Pulver, das in Chloroform und Methylenchlorid gut löslich ist.

Ausb. 0.8 g (50.3%) Zers. 93°C (geschl. Röhrchen)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{30}CrO_3P_3S_9$ (800.0) | ber. | P 11.62 | S 36.07 | Cr 6.50 |
| | gef. | P 11.53 | S 36.40 | Cr 6.40 |
| | | 11.55 | 36.36 | 6.70 |

Molmasse 772.1 ± 0.8 (0.0095 mol/kg)

$\mu_{eff}$ = 3.9 B.M. (296.3 K)

### 3.24. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von S,S´- Hexamethylen-bis(trithiophosphonato)-nickel(II) 21a,b

Zu einer siedenden Lösung von 20 mmol Dinatrium-trithiophosphonat in 400 ml Methanol gibt man tropfenweise eine Lösung von 10 mmol 1,6-Dibrom-hexan in 400 ml Methanol, rührt noch zwei Stunden bei 60°C und läßt dann erkalten. Nach dem Verdünnungs-prinzip werden nun diese Reaktionslösung sowie eine Lösung von 10 mmol Nickelchlorid in 800 ml Wasser zu einer Vorlage von 400 ml Wasser gegeben. Nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen Ansakomplexe wird mit Xylol gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. 21a,b sind braunviolette Kristalle, die sich in Chloroform und Benzol gut lösen.

#### 3.24.1. S,S´-Hexamethylen-bis(4-methoxyphenyl-trithiophosphonato)nickel(II) 21a

Ausb. 0.8 g (13%) Smp. 195°C

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{26}NiO_2P_2S_6$ (611.4) | ber. | P | 10.13 | S | 31.50 | Ni 9.60 |
| | gef. | P | 10.24 | S | 30.73 | Ni 9.58 |
| | | | 10.18 | | 31.05 | 9.58 |

Molmasse 619.8 ± 14 (0.0058,0.0069,0.0118,0.02 mol/kg)

$\delta_P$ = 99.81 ppm (5% in $CHCl_3$)

$\chi'_M = -350 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

ber. nach Pascal $-357.12 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 195°C, PT: 250°C):

m/z = 610 ($M^{+\bullet}$ 0.3%)

3.24.2. S,S'-Hexamethylen-bis(phenyltrithiophosphonato)nickel(II) 21b

Ausb. 0.9 g (16%) Zers. 154°C (geschl. Röhrchen)

$C_{18}H_{22}NiP_2S_6$ (551.4) ber. P 11.23 S 34.89 Ni 10.65

gef. P 11.20 S 34.75 Ni 10.40

11.19 34.76 10.45

Molmasse 567.7 ± 18.7 (0.0063,0.009,0.016,0.026 mol/kg)

$\delta_P$ = 99.71 ppm (5% in $CHCl_3$)

$\chi'_M = -287 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

ber. nach Pascal $-324.18 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 mol^{-1}$

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 210°C, PT: 140°C):

m/z = 550 ($M^{+\bullet}$ 19%)

### 3.25. Bis(O-methyl-phenyldithiophosphonato)nickel(II) $[Ni(C_6H_5P(OCH_3)S_2)_2]$ 23

2.26 g (7 mmol) Dinatriumphenyltrithiophosphonat-tetrahydrat und 0.75 g (3.5 mmol) 1,4-Dibrombutan werden in 50 ml Methanol gelöst und drei Stunden bis zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man langsam eine Lösung von 0.83 g (3.5 mmol) Nickelchlorid-hexahydrat in 30 ml Methanol hinzu. Der ausgefallene Komplex wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Braunviolette Kristalle, löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Benzol.

Ausb. 1.1g (67.5%) Schmp. 194°C (Lit.[43]: 200-201°C)

$C_{14}H_{16}NiO_2P_2S_4$ (465.2) ber. P 13.32 S 27.57 Ni 12.62

gef. P 13.25 S 27.68 Ni 12.50

13.25 27.59 12.53

Molmasse 472.7 ± 7.8 (0.0075 mol/kg)

$\delta_P$ = 103.16 ppm (10% in $CH_2Cl_2$)

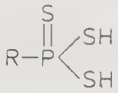
$\delta_H$ = 4.0 ppm ($H_{OCH_3}$, Dc, $J_{POCH}$ = 13.8 Hz),
7.58 ppm ($H_{m,p}$, Mc), 8.1 ppm ($H_o$, Mc) (10% in $CDCl_3$)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 180°C, PT: 140°C):

m/z = 464 ($M^{+\bullet}$ 100%)

## IV. Zusammenfassung

Ester der Trithiophosphonsäuren 4

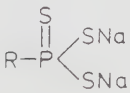


4

finden in der Technik vielfältige Anwendung[2-8], vor allem als Insektizide und Pestizide. Merkwürdigerweise sind weder die freien Säuren bekannt, noch gibt es einfache Darstellungsverfahren für Salze dieser Säuren.

Darüberhinaus wurde kein Komplex des potentiell dreizähnigen Liganden 4 beschrieben. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in dieser Hinsicht einige Lücken zu schließen.

Es zeigte sich, daß Natriumtrithiophosphonate 2



2

entweder durch nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden gemäß

$$[RPS_2]_2 + 4\ NaHS \rightarrow 2\ RPS_3Na_2 + 2\ H_2S$$

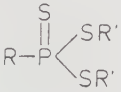
oder aus Thiophosphonsäuredichlorid mit NaHS nach

$$RP(S)Cl_2 + 4\ NaHS \rightarrow RPS_3Na_2 + 2\ NaCl + 2\ H_2S$$

dargestellt werden können.

Die freien Säuren 4 erwiesen sich als sehr unbeständig. Unter $H_2S$-Abgabe gehen sie schnell stufenweise über die Dithiophosphonsäure $RPOS_2H_2$ und Thiophosphonsäure $RPO_2SH_2$ in die Phosphonsäure $RPO_3H_2$ über. Lediglich die 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäure 4a konnte als Monohydrat durch Ionenaustausch gewonnen und als freie Säure von sehr begrenzter Haltbarkeit charakterisiert werden. Bei $^{31}P$-$\{^1H\}$-NMR-spektroskopischen Untersuchungen fällt auf, daß sowohl diese Säure als auch die entsprechende Dithiophosphonsäure die gleiche chemische Verschiebung haben. Auch im Massenspektrometer zersetzen sich beide Säuren zum gleichen Fragmention $C_7H_7OPS_2^{+\cdot}$. Ein Molekülion wird nicht beobachtet.

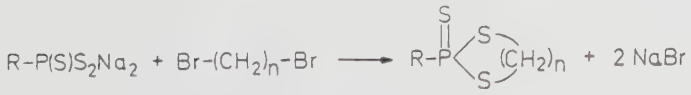
Trithiophosphonate reagieren mit Alkylhalogeniden zu Alkylestern des Typs



Diese Umsetzung eröffnet ein bequemes Darstellungsverfahren der Ester, insbesondere der 4-Methoxyphenyltrithiophosphonsäureester, die bislang nur sehr umständlich zugänglich waren. Bei dieser Veresterung gemäß Gleichung

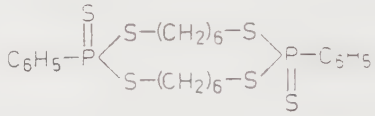
$$\underset{\underline{2}}{RP(S)S_2Na_2} \xrightarrow[-NaI]{+CH_3I} \underset{\underline{8}}{RP(S)(SCH_3)SNa} \xrightarrow[-NaI]{+CH_3I} \underset{\underline{7}}{RP(S)(SCH_3)_2}$$

tritt ein Halbester 8 als isolierbares Zwischenprodukt auf. Eine analoge Reaktion mit 1,2-Dibromethan bzw. 1,3-Dibrompropan führt zu einer intramolekularen Veresterung unter Bildung cyclischer Ester.



R = $4\text{-}CH_3OC_6H_4$; n = 2,3

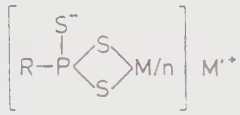
Als intermolekular verbrückter Ester konnte das 2,11-Diphenyl-2,11-dithio-1,3,10,12-tetrathia-2,11-diphospha-cyclooctadecan 12



12

durch Umsetzung von 2b mit 1,6-Dibromhexan nach dem "Verdünnungsprinzip" erhalten werden.

Des weiteren wurden Komplexe der allgemeinen Formel



M' = Na; M = Ni(II); R = 4-$CH_3OC_6H_4$

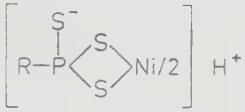
M' = $(C_6H_5)_4P$; M = Ni(II); R = $C_6H_5$, $CH_3$

M' = $(C_6H_5)_4P$; M = Co(II); R = 4-$CH_3OC_6H_4$, $C_6H_5$, $CH_3$

M' = $(C_6H_5)_4P$; M = Cr(III); R = 4-$CH_3OC_6H_4$; $C_6H_5$; $CH_3$

hergestellt. In ihnen fungiert das Trithiophosphonat als zweizähniger Ligand. Das Vorliegen planarer bzw. tetraedrischer Chromophore $MS_4$ (M = Ni(II) bzw. Co(II))

oder oktaedrischer Chromophore $CrS_6$ konnte durch magnetische und elektronenspektroskopische Messungen gezeigt werden. Einige Reaktionen dieser Komplexklasse wurden anhand der Nickelverbindungen untersucht. So konnte durch Ionenaustausch der äußerst instabile Nickelkomplex 16

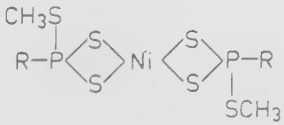


16

R = 4-$CH_3OC_6H_4$

der freien Trithiophosphonsäure 4a hergestellt werden. Hingegen ließen sich typische Reaktionen der PSNa-Gruppe (Veresterung mit $CH_3I$, Oxidation zu Disulfanderivaten ≡P-S-S-P≡ ) mit diesen Komplexen nicht durchführen.

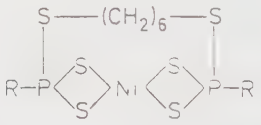
Des weiteren konnten Bis(S-methyl-organyltrithiophosphonato)nickel(II)



R = 4-$CH_3OC_6H_4$, $C_6H_5$

in einer "Eintopfreaktion" aus $RPS_3Na_2$, $CH_3I$ und $NiCl_2$ hergestellt werden. Diese Umsetzung verläuft über die Halbester $RP(S)(SCH_3)SNa$ (8a mit R = 4-$CH_3OC_6H_4$, 8b mit R = $C_6H_5$), von denen 8a in Substanz isoliert werden konnte.

Analog entstanden bei Anwendung des Verdünnungsprinzips aus $RPS_3Na_2$, 1,6-Dibromhexan und $NiCl_2$ die Ansakomplexe



R = 4-$CH_3OC_6H_4$, $C_6H_5$

Diese sind im Gegensatz zu den entsprechenden Dithiophosphinatokomplexen monomer, neigen also nicht zur Öffnung der Chelat-Vierringe und damit zur Oligomerisation. Dieser Befund wird auf den Einfluß der S-Atome in der Brückengruppe zurückgeführt.

## V. Literaturverzeichnis


1. Diplomarbeit, H. Schepanski, Universität Düsseldorf 1979
2. Makino, Tetsuya (Chisso Corp.) Japan Kokai 74 17,443 (1974); CA 82, 87548z (1975)
3. Takemtsu, Tetsuo; Konnai, Makoto; Tekeda, Makoto; Fugo, Nobuhiko; Ikeda, Kaoru; Shugaya, Kiyoshi Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.) Ger. Offen. 2,523,458 (1978); CA 84, 116933v (1976)
4. J.H.Wilson, Jr. (Socony Mobil Oil Co., Inc.) U.S. 3,162,570 (1964); CA 62, 7799h (1965)
5. Maksudov, N.Kh.; Makhamatkhanov, M.M.; Aripov, A.; Seitkasymov, Zh.; Uzb. Khim. Zh. 1978, 70; CA 89, 24451m (1978)
6. Mildenberger, H.; Staehler, G.; Emmer, L. (Farbwerke Hoechst AG) Ger.Offen. 2,254042 (1974) CA 81, 152408z (1974)
7. G. Schrader,(Farbenfabriken Bayer AG) Ger. Offen. 1.145615; CA 59, 11569d (1963)
8. L. Malatesta, Gazz.chim.ital. 77, 509 (1947) CA 42, 5411i (1948)
9. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl., Bd. XII/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963
10. E. Fluck, H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. 377, 298 (1970)

11. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Natrium, Ergänzungsband, 1. Lieferung, Ser. 21, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964

12. J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, 2. Aufl.,Georg Thieme Verlang Stuttgart 1966

13. H.Z.Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse, T.H. Chao, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5018 (1956)

14. K. Diemert, Dissertation,Universität Düsseldorf 1972

15. R. Cölln, G. Schrader, DBP 1099535 (1961); CA 56, 2473 (1962)

16. M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 289, 141 (1957)

17. L. Almasi, Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry Vol.4, Marcel Dekker Inc. New York and Basel 1982

18. H. Köhler, A. Michaelis, Chem. Ber. 9, 1053 (1876)

19. J. Miles, M. Beeny, K.W. Ratts, J. org. Chem. 40 343 (1975)

20. H. Keck, W. Kuchen, Phosphorus and Sulfur 5, 173 (1978)

21. M. Wieber, J. Otto, M. Schmidt, Angew. Chem. 76, 648, (1964)

22. G. Mavel, R. Mankowsky-Favelier, Thuong Nguyen Tan, J. Chim. Phys. Physico. Chim. Biol. 64, 1692 (1967)

23. K. Moedritzer, G.M. Burch, H.R. van Wazer, H.K. Hofmeister, Inorg. Chem. 2, 1152 (1963)

24. R. Pantzer, W. Schmidt und J. Goubeau
Z. anorg. allg. Chem. 395, 262 (1973)

25. H. Hertel, W. Kuchen, Angew. Chem. 81, 127 (1969)

26. J.D. Lee, G.W. Goodacre, S.C. Peake,
Naturwissenschaften 57, 195 (1970)

27. J.D. Lee, G.W. Goodacre, Acta Cryst. B 27,
1841, (1971)

28. M. Wieber, H.U. Werther, Monatshefte f. Chemie
99, 1153 (1968)

29. E.A. Ishmaeva, R.A. Cherakasov, V.V. Ovchinnikov,
A.N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk. SSSR. 6, 1317 (1971)

30. G. Allen, R.O. Cololough, J.Chem. Soc. (Ldn.)
1957, 3912

31. W. Kuchen, H. Mayatepek, Chem. Ber. 101, 3454 (1968)

32. F. Seel, G. Zindler, Chem. Ber. 113, 1837 (1980)

33. J.R. Wasson, G.M. Woltermann, H.J. Stoklosa,
Fortschr. chem. Forsch. 35, 65 (1979)

34. D.M. Adams, J.B. Cornell, J. Chem. Soc. (A)
1969, 1299

35. A. Müller, V.V. Krishna Rao, G. Klinksiek,
Chem. Ber. 104, 1892 (1971)

36. A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy,
Elsevier Publishing Comp. N.Y. 1968

37. S.F.A. Kettle, Koordinationsverbindungen,
Verlag Chemie Weinheim 1969

38. R. Uppenkamp, Dissertation, Universität Düsseldorf 1978

39. W. Kuchen, A. Rohrbeck, Chem. Ber. 105, 132 (1972)

40. W. Kuchen, H. Hertel, Chem. Ber. 104, 1735 (1971)

41. E.W. Hoffmann, Dissertation, Universität Düsseldorf 1981

42. A. Mundt, priv. Mitteilung

43. J.P. Chupp, P.E. Newallis, J. Org. Chem. 27, 3832 (1962)

44. E.G. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verl. Chemie Weinheim 1971

45. K. Diemert, P. Haas, W. Kuchen, Z. anorg. allg. Chem. 480, 65 (1981)

46. St.P. Bone, D.B. Sowerby, R. Constantinescu, I. Haiduc, J. Chem. Research (S) 1979, 69

47. Merck, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex

48. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie 1, 3. Auf., Ferd. Enke Verlag Stuttgart 1975

49. H.B. Gottlieb, Am. Soc. 54, 748 (1932)

50. G. Schrader in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/1, 4. Aufl. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963

## VI. Anhang

Nachstehend findet sich eine Auflistung der IR-Spektren (KBr) der in dieser Arbeit erstmals beschriebenen Verbindungen. Zuordnungen, sofern sie aussagekräftig im Hinblick auf die postulierten Konstitionen sind, finden sich im Allgemeinen Teil dieser Arbeit.

2a $\tilde{\nu}$ = 3560 s, 3300 s,b, 3040 m, 2980 m, 2140 b, 1630 m, 1610 m, 1600 s, 1570 m, 1500 s, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1400 m, 1300 w, 1280 s, 1240 s, 1180 s, 1150 w, 1100 s, 1000 s, 810 s, 800 m, 640 m, 625 s, 600 s, 510 s, 460 m, 350 m,b

2b $\tilde{\nu}$ = 3640 m, 3560 s, 3300 s,b, 3060 m, 2100 b, 1620 s,b, 1480 m, 1460 m, 1430 s, 1300 m, 1280 m, 1180 m, 1460 m, 1430 s, 1300 m, 1280 m, 1180 w, 1170 w, 1155 w, 1095 s, 1065 w, 1045 w, 1020 m, 1000 m, 995 w, 920 w, 950 w, 750 s, 740 s, 695 s, 620 s, 590 s,b, 500 s, 430 s,b, 370 w

2c $\tilde{\nu}$ = 3440 s,b, 3300 s,b, 3200 s, 2080 m, 1650 m, 1610 s, 1400 m, 1290 m, 1030 m,b, 1010 m, 895 s, 885 s, 740 m, 670 s, 550 s,b, 480 s,b

2d $\tilde{\nu}$ = 3620 m, 3440 s,b, 3360 s,b, 3120 s,b, 3020 m, 2980 m, 1640 m, 1600 s,b, 1500 m, 1460 w,b, 1380 w, 1370 w, 1350 w, 1330 m, 1300 w, 1270 w, 1240 w, 1200 w, 1160 m, 1130 m, 1100 w, 1070 m, 1020 m, 970 w, 940 m, 930 m, 910 w, 870 w, 850 w, 810 s, 750 s, 640 s, 590 s, 545 m,b, 480 s, 350 s

3a $\tilde{\nu}$ = 3340 s,b, 2360 w, 2140 w, 1680 m, 1590 s, 1570 m, 1490 s, 1470 s, 1400 m, 1300 m, 1280 s, 1250 s, 1180 s, 1110 s, 1010 s, 840 m, 820 s, 810 m, 800 m, 710 m, 600 m

3b $\tilde{\nu}$ = 3360 s,b, 2160 s,b, 1660 s, 1630 s, 1605 s, 1410 s, 1290 s, 1130 s, 1150 s, 1000 s, 870 s, 820 w, 740 s, 590 s,b, 390 s, 370 s, 300 w

4a $\tilde{\nu}$ = 3400 w,b, 2980 w,b, 2450 w,b, 1600 s, 1570 m, 1500 s, 1460 m, 1440 m, 1410 m, 1310 s, 1260 s, 1180 s, 1120 s, 1020 m, 950 s, 900 s, 830 s, 800 s, 680 s, 610 m, 570 w, 540 s, 500 s, 440 w

5 $\tilde{\nu}$ = 3400 w,b, 2960 w, 2450 w,b, 1600 s, 1570 m, 1460 m, 1440 m, 1410 m, 1300 s, 1260 s, 1180 s, 1120 s, 1020 s, 900 s,w, 820 s, 800 s, 670 m, 600 m, 530 m

6 $\tilde{\nu}$ = 3340 s,b, 1600 s, 1570 m, 1500 s, 1460 s, 1430 s, 1400 m, 1300 m, 1280 s, 1260 s, 1240 s, 1170 s, 1120 s, 1090 s, 1020 s, 1000 s, 860 w, 830 m, 810 m, 800 m, 750 w, 715 m, 650 s, 630 s, 600 s, 520 s, 470 m, 430 m

7a $\tilde{\nu}$ = 2960 m, 2920 m, 2830 m, 1900 w, 1650 w, 1590 s, 1560 m, 1490 s, 1450 m, 1440 m, 1300 s, 1290 s, 1250 s, 1180 s, 1100 s, 1020 s, 960 m, 830 s, 810 s, 800 s, 680 s, 615 m, 530 s, 500 s, 450 m, 300 m

8a $\tilde{\nu}$ = 3330 s,b, 2980 m, 2830 m, 1595 s, 1565 m, 1495 s, 1460 m, 1450 m, 1400 m, 1300 m, 1280 s, 1265 s, 1240 s, 1175 s, 1100 s, 1020 m, 1000 m, 960 w, 830 m, 815 s, 800 s, 710 w, 660 s, 640 m, 620 s, 600 s, 530 s, 520 m, 500 m, 410 m, 360 m,b

10 $\tilde{\nu}$ = 3060 w, 3000 w, 2960 w, 2940 w, 2920 w, 2840 w, 1630 w, 1590 s, 1565 m, 1495 s, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1425 w, 1415 m, 1410 m, 1305 s, 1290 m, 1260 s, 1240 m, 1185 s, 1180 m, 1150 w, 1095 s, 1015 m, 940 w, 845 m, 820 s, 800 m, 680 s, 630 m, 620 s, 530 s, 510 s, 440 m, 430 w, 370 m, 330 w,

11a $\tilde{\nu}$ = 3000 w, 2960 w, 2940 m, 2900 w, 2840 w, 1590 s, 1560 m, 1490 s, 1460 s, 1440 m, 1420 m, 1410 m, 1300 s, 1290 s, 1270 m, 1250 s, 1180 s, 1150 w, 1110 w, 1095 s, 1050 w, 1020 s, 1000 m, 900 m, 855 m, 830 s, 810 m, 800 s, 710 m, 670 s, 635 s, 620 s, 560 s, 520 m, 510 s, 465 m, 460 m, 360 w, 335 m

12 $\tilde{\nu}$ = 3040 w, 2920 s, 2850 m, 1480 m, 1460 m, 1440 s, 1405 m, 1355 w, 1300 m, 1265 m, 1225 m, 1180 m, 1100 s, 1060 m, 1020 m, 1000 m, 930 w, 845 w, 830 w, 800 m, 750 s, 710 s, 690 s, 660 s, 610 m, 530 s, 510 m, 490 m, 480 m, 440 m, 370 w

14 $\tilde{\nu}$ = 3050 w, 2920 w, 2830 w, 1590 s, 1565 m, 1490 s, 1460 m, 1440 m, 1400 m, 1380 m, 1290 s, 1250 s, 1180 s, 1090 s, 1020 m, 820 m, 795 m, 710 w, 640 m, 630 w, 560 s,b, 500 s, 450 m, 360 w, 350 w

15a $\tilde{\nu}$ = 3440 s,b, 1640 m, 1590 s, 1570 s, 1495 s, 1465 m, 1450 m, 1405 m, 1300 m, 1290 s, 1255 s, 1180 s, 1175 s, 1140 s, 1010 s, 980 m, 820 s, 800 s, 695 s, 630 s, 620 s, 550 s, 520 s, 510 s, 345 m

15b $\tilde{\nu}$ = 3050 m, 1570 m, 1480 m, 1440 s, 1430 s, 1390 w, 1335 w, 1310 w, 1300 w, 1180 w, 1160 w, 1100 s, 1090 m, 1060 w, 1020 w, 990 m, 920 w, 750 s, 720 w, 690 s, 650 s, 610 m, 560 m, 520 s, 500 s, 450 w, 350 m, 310 w

15c $\tilde{\nu}$ = 3050 m, 2980 w, 1585 m, 1480 m, 1440 s, 1435 s, 1340 w, 1320 w, 1270 w, 1180 w, 1160 w, 1100 s, 1070 w, 1020 w, 995 m, 880 s, 750 s, 720 s, 690 s, 620 s, 550 m, 520 s, 460 w, 350 m

15d $\tilde{\nu}$ = 3050 m, 2960 w, 2830 w, 1595 s, 1570 m, 1495 s, 1460 m, 1440 s, 1400 w, 1300 m, 1290 m, 1250 s, 1170 s, 1100 s, 1090 s, 130 m, 995 m, 830 m, 810 m, 795 m, 760 m, 720 s, 685 s, 640 s, 610 s, 550 s, 520 s, 500 m, 460 w, 360 w, 320 m

15e $\tilde{\nu}$ = 3040 m, 1580 m, 1480 m, 1430 s, 1360 w, 1310 w, 1300 w, 1190 w, 1160 w, 1105 s, 1020 w, 1000 m, 750 s, 720 s, 690 s, 630 s, 610 s, 555 s, 525 s, 500 s, 370 w, 320 m

15f $\tilde{\nu}$ = 3060 m, 1590 m, 1485 m, 1450 s, 1440 s, 1340 w, 1315 w, 1270 w, 1190 w, 1170 w, 1110 s, 1050 w, 1000 m, 880 m, 760 m, 750 m, 720 s, 690 s, 605 s, 625 s, 450 w, 325 m

15g $\tilde{\nu}$ = 3050 m, 2980 w, 2840 w, 1590 s, 1570 m, 1495 s, 1460 m, 1440 s, 1400 m, 1340 w, 1315 m, 1290 m, 1240 s, 1170 s, 1110 s, 1090 s, 1020 m, 1000 m, 830 m, 800 m, 755 m, 720 s, 690 s, 645 s, 620 s, 570 m, 520 s, 505 s, 460 m, 350 m, 300 m

15h $\tilde{\nu}$ = 3050 m, 1580 m, 1480 m, 1435 s, 1340 w, 1310 w, 1180 w, 1170 w, 1100 s, 1090 m, 1060 w, 1020 w, 990 m, 750 s, 730 s, 715 s, 685 s, 650 s, 630 m, 610 m, 580 w, 560 s, 530 s, 490 m, 445 m, 370 m, 300 m

15i $\tilde{\nu}$ = 3050 m, 2900 w, 1630 m, 1590 m, 1455 m, 1440 s, 1400 m, 1340 w, 1320 w, 1270 m, 1190 w, 1160 w, 1100 s, 1020 w, 1000 s, 890 s, 750 m, 720 s, 690 s, 600 s, 560 m, 520 s, 460 w, 305 m

18 $\tilde{\nu}$ = 2950 w, 2840 w, 1600 s, 1570 m, 1505 s, 1460 m, 1440 m, 1425 m, 1410 m, 1310 s, 1300 s, 1265 s, 1180 s, 1170 m, 1120 s, 1030 s, 1010 s, 1000 s, 830 m, 790 s, 665 s, 640 s, 620 m, 550 s, 525 m, 430 m, 370 w, 345 m

19a $\tilde{\nu}$ = 3010 w, 2960 w, 2840 w, 1600 s, 1570 m, 1500 s, 1460 m, 1440 m, 1410 m, 1310 m, 1300 m, 1260 s, 1180 s, 1105 s, 1030 m, 960 w, 825 s, 810 m, 800 m, 710 w, 690 w, 650 m, 630 m, 590 s, 520 m, 500 m, 460 m, 370 m, 350 m

19b $\tilde{\nu}$ = 3040 w, 2980 w, 1580 m, 1480 m, 1435 s, 1415 m, 1330 m, 1300 m, 1180 m, 1160 m, 1105 s, 1090 s, 1080 m, 1025 m, 1010 m, 995 m, 950 m, 835 w, 790 m, 740 s, 710 s, 680 s, 620 s, 600 s, 560 m, 500 s, 460 m, 380 s, 350 s, 300 w, 250 m

20 $\tilde{\nu}$ = 3060 w, 3000 w, 2940 m, 2830 m, 1590 s, 1565 m, 1500 s, 1450 m, 1440 m, 1410 m, 1310 m, 1300 s, 1260 s, 1180 s, 1115 s, 1020 s, 825 m, 780 s, 710 w, 660 s, 640 m, 620 s, 580 w, 540 s, 520 m, 480 w, 435 m, 360 m, 350 w, 310 s

21a $\tilde{\nu}$ = 2920 m, 2830 m, 1590 s, 1565 m, 1495 s, 1460 m, 1440 m, 1405 m, 1305 s, 1300 s, 1255 s, 1180 s, 1100 s, 1020 s, 820 s, 800 s, 730 w, 710 w, 650 s, 630 m, 610 m, 590 s, 550 m, 520 m, 500 m, 460 m, 430 w, 370 w, 350 m

21b $\tilde{\nu}$ = 3050 w, 2970 m, 2920 m, 2860 m, 1480 m, 1460 m, 1440 s, 1350 m, 1310 m, 1260 w, 1230 w, 1190 w, 1160 m, 1150 m, 1110 s, 1055 m, 1020 s, 980 s, 900 m, 800 s, 750 s, 720 s, 690 s, 625 s, 610 m, 565 s, 520 m, 470 m, 430 m, 350 m

23 $\tilde{\nu}$ = 2980 m, 2840 w, 1740 m, 1600 s, 1570 m, 1500 s, 1470 m, 1460 m, 1440 m, 1410 m, 1390 m, 1315 s, 1300 s, 1265 s, 1180 m, 1160 w, 1115 s, 1030 s, 1000 s, 940 s, 830 m, 800 s, 770 s, 660 s, 640 s, 620 s, 550 s, 520 w, 490 w, 430 w, 350 m

Herrn Dr. K. Diemert danke ich für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. G. Hägele, Herrn Dr. W. Peters wowie Herrn P. Behm für die Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren.

Den Herren R. Bürgel, D. Frunzke, G. Liehr und A. Mundt sowie den Damen A. Gatzka und B. Rau sei für die Aufnahme der DTA's, IR- und Massenspektren gedankt.

# LEBENSLAUF

| | |
|---|---|
| 01.06.52 | geboren in Gelsenkirchen als Sohn des techn. Angestellten Otto Schepanski und seiner Frau Gerda, geb. Skerra |
| 1958 - 63 | Volksschule in Tönisvorst |
| 1963 - 68 | Realschule in Krefeld |
| 1968 - 71 | Naturwissenschaftliches Gymnasium in Aufbauform (dreijährige Form) in Viersen |
| Jun. 71 - Nov. 1972 | Wehrdienst |
| Nov. 1972 | Beginn des Chemiestudiums an der Universität Düsseldorf |
| Nov. 1975 | Diplomchemiker-Vorprüfung |
| Feb. 1979 | Mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung |
| Nov. 1979 | Nach Anfertigung einer Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Kuchen Aushändigung des Diploms |
| Mrz. - Nov. 1979 | Anstellung als studentische Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf |
| Dez. 79 - Mai 1983 | Verwalter der Planstelle eines wissenschaftlichen Assistenten an der Universität Düsseldorf |

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen